THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GÉRARD KANNENGIESSER

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

DOCTEUR 3E CYCLE

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA LIAISON Si-N

LES TETRA (DIALCOYLAMINO) SILANES

LES CYCLOSILAZANES

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

SOUTENUES LE 31 OCTOBRE 1968 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. P. TAGLANG . . . . . PRÉSIDENT

M. A. DELUZARCHE . . . . . EXAMINATEUR

M. J. DEHAND . . . . . EXAMINATEUR

M. J. VALADE . . . . PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX . . . . MEMBRE INVITÉ

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GÉRARD KANNENGIESSER

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

DOCTEUR 3E CYCLE

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA LIAISON Si-N

LES TETRA (DIALCOYLAMINO) SILANES

LES CYCLOSILAZANES

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

SOUTENUES LE 31 OCTOBRE 1968 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. P. TAGLANG . . . . . PRÉSIDENT

M. A. DELUZARCHE . . . . . EXAMINATEUR

M. J. DEHAND . . . . . EXAMINATEUR

M. J. VALADE . . . . PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX . . . . MEMBRE INVITÉ

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552712_0031

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen: Professeur J.H. VIVIEN

Doyens honoraires: A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT

Professeurs Honoraires: P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, Mlle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire: R. WEIL

Professeurs:

H.J. MARESQUELLE.....	T	Biologie végétale
A. ROUSSEL.....	T	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions.
H. FORESTIER.....	T	Chimie générale
J. ROTHE.....	T	Physique du globe
P. LACROUTE.....	T	Astronomie
J.H. VIVIEN.....	T	Zoologie et Embriologie expérimentale
A. MAILLARD.....	T	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY.....	T	Physique Générale et Nucléaire
L. SACKMANN.....	T	Mécanique des Fluides
J. BYE.....	T	Chimie Physique
R. LOMBARD.....	T	Chimie Organique
Mlle M. PEREY.....	T	Chimie Nucléaire
S. GOLDSZTAUB.....	T	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY.....	T	Biologie Générale
H. BENOIT.....	T	Physicochimie Macromoléculaire
P. CUER.....	T	Physique générale et Physique corpusculaire.

G. MILLOT.....T. Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET.....T.T.P.Physique du globe
H. SAUCIER.....T.T.P.Minéralogie
R. ROHMER.....T. Chimie Minérale
Mlle A. GAGNEU...T.T.P.Botanique
S. NIKITINE.....T. Physique générale
F. STUTINSKY.....T. Physiologie Générale
B. WURTZ.....T.T.P.Chimie Biologique
J. BRENET.....T. Electrochimie
G. OURISSON.....T.T.P.Chimie
A.COCHE.....T.T.P.Physique Nucléaire
R. CERF.....T. Physique générale
J. FRENKEL.....T.T.P.Mathématiques
P. TAGLANG.....T. Physique
J.P. LONCHAMP....T.T.P.Physique
A. DELUZARCHE....T.T.P.Chimie
J.B. DONNET.....T.T.P.Chimie Physique
R. ARMBRUSTER....T.T.P.Physique
A. ROCHE.....T.T.P.Physique du Globe.
L. HIRTH.....T. Microbiologie
A. SIGOT.....P.S.C.Zoologie
J. COGNE.....T.T.P.Géologie
A. FUCHS.....T. Mécanique Rationnelle
A. GALLMANN.....T.T.P.Physique
P. MIALHE.....T.T.P.Physiologie Animale
J.P. EBEL.....T. Chimie Biologique
J. PARROD.....T.T.P.Chimie
R. WEY.....T.T.P.Chimie
Mme D. MAGNAC....T.T.P.Physique
M. DAUNE.....P.S.C.Physique
J.P. ADLOFF.....T.T.P.Chimie Nucléaire
D. BERNARD.....T.T.P.Méthodes Mathématiques de la Physique
M. ZISMAN.....T.T.P.Mathématiques
E. DANIEL.....T. Physique expérimentale
P. CHEVALLIER....T. Physique
J. GREMILLARD....T.T.P.Mécanique des Fluides
P. CARTIER.....T. Mathématiques

G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse Supérieur
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	T.	Physique Théorique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts-Polymères Industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie
G. GLAESER	T.	Mathématiques
J.J. THIEBOLD	P.S.C.	Biologie Animale

Professeurs Associés:

S.R. DE GROOT	Physique
R. MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire
G. LUMER	Mathématiques
R. MORIARTY	Chimie Organique
J. AUSLANDER	Physique Corpusculaire

Maîtres de Conférences:

H. DANAN	Physique
Mme Ch. WINTER	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT	Chimie

X. FERNIQUE.....Mathématiques
J. STREITH.....Chimie
J.H. WEIL.....Chimie Biologique
F. GAUTIER.....Physique Propédeutique
G. SUTTER.....Physique Electronique
D. FOATA.....Mathématiques
J.L. VERDIER.....Mathématiques
J.M. LEHN.....Chimie
Cl. ROBERT.....Physique
M. LACROUTE.....Biologie Végétale
M. GOUNOT.....Botanique
J. PRADINES.....Mathématiques
A. GIRARDIE.....Biologie Animale
F. BECKER.....Physique Mathématique
J. DEHAND.....Chimie Minérale
Cl. GODBILLON.....Mathématiques
M. KAROUBI.....Mathématiques
A. MIGNOT.....Mathématiques Appliquées

Maîtres de Conférences associés:

V. AVANISSIAN.....Mathématiques

Secrétaire: G. SAINT-PE

-----oOo-----

A MES PARENTS

Cette thèse et les études qui l'ont
précédée ont pu être entreprises
grâce à leur dévouement sans limite

Je leur dédie ce travail en
témoignage de ma profonde
reconnaissance et affection.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Organique Appliquée de la Faculté des Sciences de STRASBOURG.

Je prie Monsieur le Professeur A. DELUZARCHE qui a dirigé ce travail, de trouver ici, l'expression de ma profonde gratitude pour ses précieux conseils ainsi que pour tout ce qu'il m'a appris et permis d'apprendre.

J'exprime ma reconnaissance à Madame le Professeur M. BRINI et Monsieur le Professeur A. MAILLARD pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je remercie vivement Messieurs les Professeurs P. TAGLANG, J. VALADE et J. DEHAN qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir accepter d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur F. DAMM, Maître-Assistant, qui a guidé mes premiers pas au laboratoire.

Je suis très obligé à Monsieur R. WOLFF, Maître de Recherche, et Monsieur G. TELLER, Docteur-Ingénieur, du Service de Spectrométrie de masse, pour leur précieuse collaboration.

Je remercie enfin mes camarades de l'Institut de Chimie pour l'amitié qu'ils m'ont toujours manifestée, ainsi que Mesdames LIBS et MENNINGER et Mademoiselle SCHLEIFFER pour leur gentillesse et leur collaboration technique.

INTRODUCTION

Longtemps, la chimie des composés organiques du silicium se résumait à l'étude des dérivés organosiliciés à liaisons Si-O, les siloxanes. Ceux-ci sont bien connus aujourd'hui (1)(2)(3).

Depuis une dizaine d'années, l'intérêt d'abord porté aux siloxanes s'est reporté sur les composés à liaisons Si-N, les silazanes (4)(5). Des équipes de recherche se consacrent désormais à l'étude des composés aminosiliciés. Citons celles de WANNAGAT (4)(46)(47)(48)(54)(91), d'ANDRIANOV (20)(58)(66)(76)(85)(86)(89)(90), de ROCHOW (24)(43)(44)(45)(52)(61), de VALADE(99)(100)(101)(102)(103)(104) et de KRIEGSMANN (11)(14)(15).

Longtemps négligé, le domaine des composés aminosiliciés a retenu l'attention du chimiste, en prévision de l'obtention de polymères dont les propriétés compléteraient celles de la gamme des silicones, mais également en raison de la nature particulière de la liaison Si-N.

Le silicium et l'azote, de par leur position dans le tableau périodique, peuvent se combiner de façons très diverses. Ainsi, 4 atomes d'azote peuvent être liés à un seul atome de silicium. C'est le cas dans les tétra(dialcoylamino)silanes. Dans les tri(silyl)amines, l'atome d'azote est lié à 3 atomes de silicium. De plus, un cation silylammonium tétrasubstitué peut également être envisagé. En ce qui concerne les composés d'addition, une, deux, trois et même quatre molécules d'amine tertiaire peuvent être liées à une molécule d'halogénure de silicium; ceci est possible en utilisant les orbitales libres 3d du silicium, et les doublets dont disposent les atomes d'azote des amines tertiaires. En outre, des composés à haut poids moléculaire renfermant des enchaînements Si-N, en chaîne ou formant des cycles, ainsi que des composés à degrés d'oxidation autres que +4 pour le silicium et -3 pour l'azote sont envisageables.

Malgré cet éventail de possibilités, et bien que les premiers composés à liaison Si-N aient été préparés il y a plus d'un siècle, il est étonnant de constater que l'étude systématique des composés aminosiliciés ait commencé il y a vingt ans.

PREPARATION ET PROPRIETES DE LA LIAISON Si-N

L'atome de silicium ne réagit avec l'azote ou l'ammoniac qu'à des températures de l'ordre de 1 200° (6)(7), pour former essentiellement le nitrure de silicium Si_3N_4. La réaction entre l'azote moléculaire et le tétrachlorure de silicium n'est possible qu'en présence de décharges électriques, la réaction conduisant à des mélanges complexes (8)(9).

La façon la plus courante pour établir la liaison Si-N, consiste à faire réagir un halogénure de silicium (≡SiCl) avec un groupement aminé (=NH).

Le mécanisme généralement admis est le suivant:

1/ addition du groupement aminé sur le chlorosilane, par interaction du doublet électronique libre sur l'atome d'azote avec une orbitale libre 3d du silicium. L'atome de silicium est alors pentacoordonné et porte une charge négative; l'atome d'azote a une structure du type ammonium quaternaire. (réaction 1)

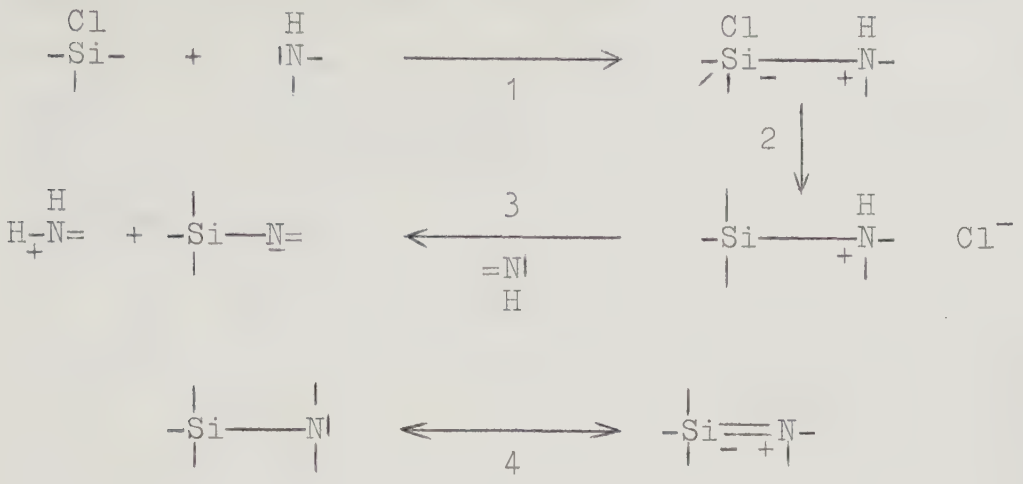
2/ l'atome de chlore, initialement lié au silicium de façon covalente, est éliminé sous forme d'ion chlorure. Un sel d'ammonium est formé. (réaction 2)

3/ l'amine, très basique, arrache un proton de ce sel d'ammonium. (réaction 3)

4/ la liaison Si-N est établie; il y a mésomérie en raison de l'établissement d'une double liaison du type $d_\pi - p_\pi$ (réaction 4)

La liaison $d_\pi - p_\pi$ est caractéristique de la chimie des composés organiques du silicium (10).

schéma réactionnel d'établissement de la liaison Si-N:



Du fait des faibles rayons atomiques, de la différence d'électronégativité, de la polarité de la liaison et de la tendance "donneur d'électrons" qui est optimum pour la liaison Si-N, les orbitales p des doublets électroniques libres des atomes d'azote tendent à recouvrir les orbitales inoccupées 3d de l'atome de silicium. La configuration tétrahédrique du silicium s'en trouve légèrement modifiée.

Par diffraction des électrons et par étude aux rayons X, il ressort que l'angle N-Si-N n'est que légèrement changé (110 $\pm$ 5°) par rapport à la configuration tétrahédrique. L'angle de valence de l'atome d'azote par contre subit de fortes variations suivant que cet élément se trouve dans l'état d'hybridation sp^2 ou sp^3. Il est de l'ordre de 130 - 135° dans des composés du type $(CH_3)_3SiNHCH_3$ (11). Il tombe à 119,6 $\pm$ 1,0° dans le système plan SiN_3 de la tri(silyl)amine ou de $N(SiH_3)_3$ (12).

En ce qui concerne les distances interatomiques, il y a lieu de signaler les faits suivants:

La liaison simple Si-N, calculée par la somme des rayons covalents conduit à une valeur de l'ordre de 1,80 - 1,87 Å, alors qu'une double liaison du type $p_\pi - p_\pi$ pour =Si=N- donne 1,62 Å. Dans des composés du type $Me_3SiNHMe$ la distance interatomique a été trouvée 1,73 Å $\pm$ 0,01 Å. La liaison serait

donc intermédiaire entre une liaison simple et une double liaison. Ceci implique l'existence d'une liaison du type $d_{\pi}-p_{\pi}$, donc que les doublets électroniques des atomes d'azote sont absorbés (ne serait-ce que partiellement) par les orbitales 3d du silicium; la liaison Si-N pouvant alors s'écrire de la façon suivante: $\equiv Si^{-}=N^{+}=$.

Des résultats spectroscopiques montrent que la constante de force de la liaison Si-N se trouve accrue lorsqu'il y a liaison $d_{\pi}-p_{\pi}$. Ainsi, elle est de 3,84 mdynes/Å pour $(CH_3)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$ (11), alors qu'elle est de l'ordre de 3,2 mdynes/Å pour une liaison Si-N simple.

Le degré de double liaison, calculé à partir de données spectroscopiques, est de 1,26 pour $N(SiH_3)_3$ et de 1,18 pour $(Me_3Si)_2NH$. Ceci prouve que la paire d'électrons n'est pas complètement engagée dans les orbitales 3d du silicium. Des deux formes canoniques proposées page 3 (réaction 4), celle présentant une liaison Si-N simple a le plus de poids. En effet, si le transfert des électrons était total, il faudrait s'attendre à des valeurs, respectivement de 1,33 et 1,50 (11)(15).

Cependant, l'existence de cette liaison $d_{\pi}-p_{\pi}$ (même partielle) se traduit par une certaine indifférence de ces composés vis à vis des réactifs nucléophyles. Ces composés sont en général insensibles à l'hydrolyse basique. C'est ainsi que les tri(silyl)amines par exemple peuvent être chauffées en présence de KOH sans subir d'altérations. Par contre, ils sont sensibles aux acides de Lewis qui tendent à "pomper" les doublets des orbitales 3d, et de ce fait détruire la dite liaison $d_{\pi}-p_{\pi}$ suivant le schéma ci-dessous:

$$\equiv Si^{-}=N^{+}= \longleftrightarrow -Si-\bar{N}- \xrightarrow{+AL} -Si-\overset{+}{N}= \quad (^{-}AL)$$

STRUCTURE DES CYCLOSILAZANES

1) Cyclodisilazanes.

WHEATLEY (19) a démontré par diffraction des rayons X, la structure du tétraméthyl-NN'-bis(triméthylsilyl) cyclodisilazane.

Ce cyclodisilazane cristallise dans le système monoclinique, le groupe spatial étant $P2_1/n$.

$a = 6,75_9 \pm 0,02$ Å

$b = 13,18_1 \pm 0,04$ Å

$c = 11,22_5 \pm 0,03$ Å

$\beta = 104° 23' \pm 0,5°$

$U = 968,7$ Å^3 (volume de la maille)

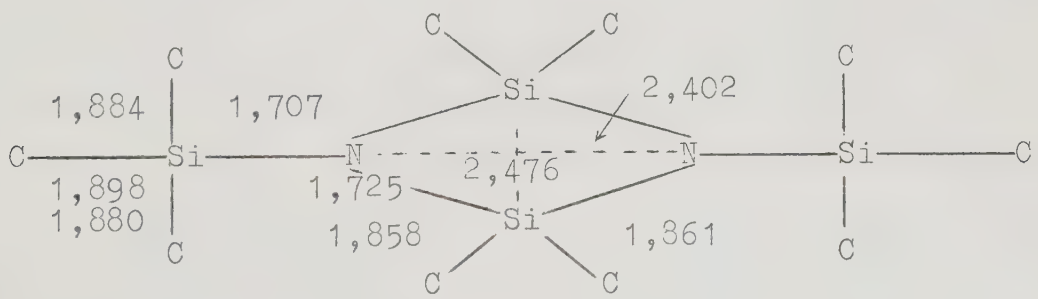
$$Dc = \frac{Z.M}{N_A.U} = 1,003$$

Dm = 0,998 (déterminée par flotation dans MeOH-diéthylène glycol)

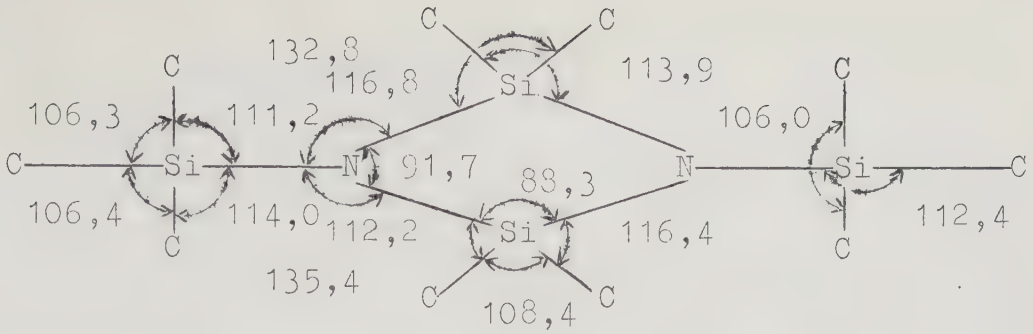
Nombre de molécules par maille: Z = 2

F(000) = 320 (facteur de structure à l'origine)

Les angles de valence ainsi que les distances interatomiques figurent sur les projections ci-dessous:



Les distances interatomiques sont indiquées en Å et les angles de valences en degrés (°).



2) Cyclotrisilazanes.

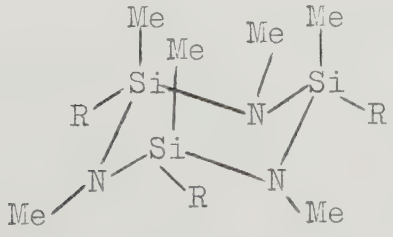
Des investigations spectroscopiques (I.R.), permettaient de supposer que les cyclotrisilazanes avaient un squelette plan (14). Cependant, toutes les études structurales publiées à ce jour, infirment cette hypothèse. Ainsi, YOKOI et YAMASAKI (21), puis YOKOI (22) concluent à un cycle non plan lors de l'étude de l'hexaméthylcyclotrisilazane, $(Me_2Si\text{-}NH)_3$. YOKOI (22) donne les caractéristiques suivantes:

SiN = 1,78 ± 0,05 Å
SiC = 1,87 ± 0,05 Å
SiNSi = 117 ± 4°
NSiN = 111 ± 5°

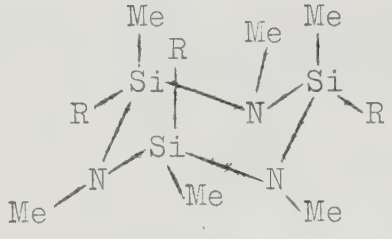
L'angle SiNSi, calculé par KRUGER et ROCHOW (23) dans l'hexaméthylcyclotrisilazane (118,5°) semble confirmer les résultats obtenus par YOKOI par diffraction des électrons.

BREED et ELLIOTT (64) ont isolé et caractérisé par résonance magnétique nucléaire, les deux formes "A" et "B" (voir ci-dessous) pour l'hexaméthyl-1,3,5-triphényl- et l'hexaméthyl-1,3,5-tri(p-anisyl)cyclotrisilazane.

"A"



"B"



$R=C_6H_5$ F=153-154°
$R={}_pCH_3OC_6H_4$ F=176-177°

F=84-88°
F=114-116°

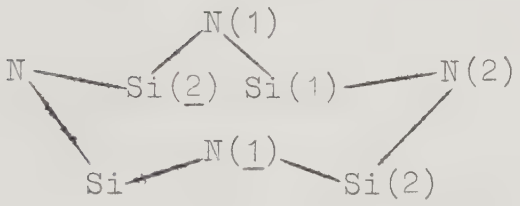
3) Cyclotétrasilazanes.

SMITH et ALEXANDER (25) ont étudié l'octaméthylcyclotétrasilazane. De cette étude, il ressort que ce tétrasilazane cristallise dans le système monoclinique, tout comme le tétraméthyl-NN'-bis(triméthylsilyl)cyclodisilazane. Le groupe spatial, ici est P2/c.

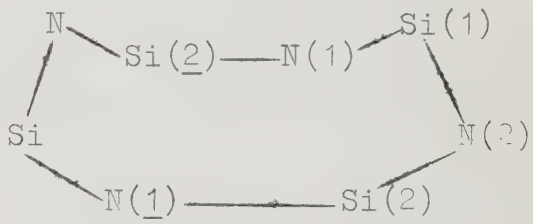
L'octaméthylcyclotétrasilazane cristallise dans les deux conformations "chaise" et "bateau", dans le rapport 1/1 dans le cristal.

Les caractéristiques structurales sont les suivantes

"CHAISE"



"BATEAU"



Si(1)N(1) = 1,788 Å	Si(1)N(1) = 1,708 Å
Si(1)N(2) = 1,746 Å	Si(1)N(2) = 1,741 Å
Si(2)N(2) = 1,734 Å	Si(2)N(2) = 1,687 Å
Si(2)N(1) = 1,727 Å	Si(2)N(1) = 1,750 Å
Si(1)N(1)Si(2) = 132,4°	Si(1)N(2)Si(2) = 133,1°
Si(1)N(2)Si(2) = 132,3°	Si(1)N(1)Si(2) = 130,1°
N(1)Si(1)N(2) = 112,5°	N(1)Si(1)N(2) = 110,3°
N(2)Si(2)N(1) = 110,5°	N(2)Si(2)N(1) = 110,3°

YOKOI et YAMASAKI de leur côté, ont trouvé un angle de 123 ± 4° pour SiNSi dans l'octaméthylcyclotétrasilazane (21)(22). Ces auteurs n'ont pas mentionné l'existence d'isomères.

Avant de clore cette introduction générale sur les composés cycliques à liaisons Si-N alternées, il faut soulever le problème suivant: existe-t-il un phénomène d'aromaticité ou de "pseudo-aromaticité" dans ces composés?

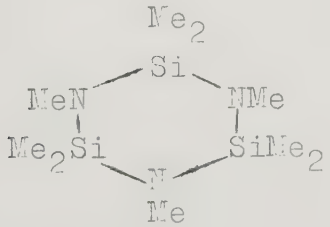
OSTHOFF et KANTOR (26) ont opéré des mesures de dipôle électrique sur l' hexaméthylcyclotrisilazane. JARVIE et LEWIS (27) en ont étudié les possibilités de fonctionner en tant que "donneur d'électrons". Le problème consiste à savoir, s'il existe une certaine délocalisation des doublets libres des atome d'azote dans les orbitales 3d des atomes de silicium (28)(29) (30).

WILLEY (96) a mis en évidence la propriété de "donneur d'électrons" pour l'hexaméthylcyclotrisilazane.

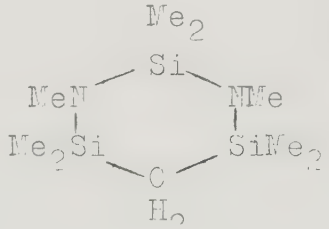
Par action de chlorures métalliques, il obtient des composés stables du type $(Me_2Si\text{-}NH)_3,MCl_3$ où M = Ti et V. Ceci prouve que l'hexaméthylcyclotrisilazane peut jouer le rôle de donneur d'électrons.

Par contre, il n'a pas été possible à WILLEY de préparer des complexes π par action du chrome hexacarbonyle et du tri(acétonitrile)chrome tricarbonyle, $(Me_3CN)_3Cr(CO)_3$ sur l'hexaméthylcyclotrisilazane. Ceci prouve que le système n'est pas aromatique.

Des travaux de LIENHARD et ROCHOW (24) démontrent la non aromaticité du nonaméthylcyclotrisilazane. Ils ont comparé les déplacements chimiques des groupements $=Si(CH_3)_2$ dans les deux composés ci-dessous, marqués I et II.



I



II

Il se trouve que les déplacements chimiques sont identiques dans les deux cas. Comme dans le composé II, l'effet de "résonance" est manifestement impossible, en raison de l'introduction dans le cycle d'un atome de carbone, I ne présente pas de caractère aromatique.

Des résultats thermodynamiques semblent étayer la thèse de l'aromaticité (31). Mais les spectres d'absorption U.V. ne présentent aucun phénomène pouvant traduire la présence d'une conjugaison.

Récemment, GAIDIS et WEST (32) pensent avoir établi un système résonnant dans le 10,10-diméthyl-9,10-azasila-dihydrophénantrène.

-----oOo-----

Ce travail comprend deux parties principales:

1) étude de quelques tétra(dialcoylamino)silanes,
2) étude de quelques cyclosilazanes.

Dans la première partie, nous donnons une étude comparée des différentes méthodes de préparation des tétra(dialcoylamino)silanes, symétriques et mixtes. Quelques propriétés chimiques et spectroscopiques complètent l'étude de la liaison Si-N dans les tétra(dialcoylamino)silanes.

Dans la deuxième partie, nous décrivons la synthèse à partir de $SiCl_4$, de monomères aminosiliciés du type $R\text{-}Si(N^{H}_{R'})_3$. Ceux-ci sont condensés thermiquement en absence de catalyseur en vue de l'obtention de cyclosilazanes à liaisons Si-N alternées. Une étude spectroscopique achève le présent travail.

1ère PARTIE

PREPARATION ET ETUDE DE QUELQUES TETRA(DIALCOYLAMINO)SILANES

Dans un premier temps, nous nous proposons d'étudier la liaison Si-N dans des molécules organosiliciées où l'atome de silicium est directement lié à quatre atomes d'azote. C'est le cas dans les tétra(dialcoylamino)silanes.

Les tétra(dialcoylamino)silanes symétriques, de formule générale $Si(NR_2)_4$ ou mixtes $(NR'_2)_{4-n}Si(NR''_2)_n$, R, R' et R'' étant des groupements alcoyles, étaient peu étudiés lorsque nous avons abordé leur étude. Seuls les deux premiers termes de la série homologue des dérivés symétriques, à savoir $Si(NMe_2)_4$ et $Si(NEt_2)_4$ étaient connus. Ils ont été préparés par BREEDERVELD et WATERMAN (33)(34), le premier par action directe de la diméthylamine sur le tétrachlorure de silicium, le second par action du bromure de diéthylaminomagnésium sur le tri(diéthylamino)bromosilane.

Bien que ces travaux soient récents (1953), il y a lieu de signaler quelques applications. En effet, $Si(NMe_2)_4$ est utilisé comme additif aux catalyseurs de polymérisation des oléfines; ajouté au système Ti_3AlCl_{12},Na_3P, on obtiendrait un pourcentage plus important de polymère isotactique. Lors de la polymérisation des α-oléfines, par addition de $Si(NMe_2)_4$ à Na_3P en suspension dans une huile minérale en présence d'un composé à liaison Al-Ti-Cl, il se forme un produit bien cristallisé. Des brevets ont été déposés par la Firestone Tire an Rubber Company (35).

PREPARATION DES TETRA(DIALCOYLAMINO)SILANES

Les différentes méthodes d'obtention peuvent être classées en deux catégories:

1/ celles partant de $SiCl_4$; ce sont des réactions d'amination.

2/ celles partant d'un terme de la série homologue; ce sont des réactions de transamination.

1/ Méthodes partant des chlorures:

a) action directe d'une amine secondaire sur $SiCl_4$:

La réaction théorique globale est la suivante:

$$SiCl_4 + 8\ HNR_2 \longrightarrow Si(NR_2)_4 + 4\ HNR_2,HCl\downarrow$$

b) action d'un dialcoylaminolithien sur $SiCl_4$:

$$n\ LiNR_2 + SiCl_4 \longrightarrow Cl_{4-n}Si(NR_2)_n + n\ LiCl$$

$1 \leqslant n \leqslant 4$

c) action d'un dialcoylaminomagnésien sur $SiCl_4$:

$$SiCl_4 + 4\ BrMgNR_2 \longrightarrow Si(NR_2)_4 + 4\ BrMgCl$$

2/ Méthode par transamination:

$$Si(NR_2)_4 + 4\ HNR'_2 \longrightarrow Si(NR'_2)_4 + 4\ HNR_2$$

Cette réaction est en général équilibrée, mais peut être complètement déplacée vers la droite par élimination de l'un des produits du second membre, par distillation de l'amine secondaire libérée au fur et à mesure que la transamination s'opère. Il est évident que l'amine secondaire devant subir la transamination doit être convenablement choisie quant à son point d'ébullition.

Nous avons appliqué ces différentes méthodes, la mise au point d'une méthode générale d'obtention des tétra(dialcoylamino)silanes étant le but de cette étude.

1° Action directe d'une amine secondaire sur $SiCl_4$.

Les substitutions successives des quatre atomes de chlore permettent théoriquement d'aboutir aux dérivés tétrasubstitués la réaction globale s'écrivant:

$$SiCl_4 + 8\ HNR_2 \longrightarrow Si(NR_2)_4 + 4\ HNR_2,HCl\downarrow$$

Ces molécules sont très compactes. Par construction, à l'aide des modèles moléculaires, on s'aperçoit que leur formation est possible, à condition toutefois que l'atome de carbone situé en α par rapport à l'atome d'azote ne soit pas substitué. Ceci est vérifié par l'expérience. En effet, il ne nous a pas été possible de préparer les dérivés tétrasubstitués $Si(NR_2)_4$ pour R = $_iC_3H_7$ et C_6H_5. BREEDERVELD et WATERMAN (36) n'ont obtenu que le dérivé disubstitué en faisant réagir la di(isopropyl)amine et la N-éthylaniline sur $SiCl_4$.

Comme l'ont observé AYLETT et PETERSON (37), il faut opérer en présence d'un solvant si la substitution doit porter sur plus de deux atomes de chlore.

Le facteur "température" semble être important, surtout en ce qui concerne la substitution du dernier atome de chlore. Ainsi, BREEDERVELD et WATERMAN (33) n'ont obtenu $Si(NMe_2)_4$ qu'après chauffage à 100° de $ClSi(NMe_2)_3$ en présence d'un large excès de diméthylamine, le benzène anhydre étant le solvant.

Remarquons que même à 100°, le solvant est essentiel, CASS et COATES (38) n'ayant pas réussi à compléter la substitution, après chauffage de $Cl_2Si(NMe_2)_2$ à cette température pendant 3 heures en tube scellé, en opérant en présence d'un excès de diméthylamine.

Les résultats que nous avons obtenus, figurent dans le tableau I.

TABLEAU I

HNR_2	SOLVANT	T	Θ	PRODUIT OBTENU	Rdt. %
R = Me	C_6H_{14}	-60°	3	$ClSi(NMe_2)_3$	22
	C_6H_{14} excès $NHMe_2$	100°	10	$Si(NMe_2)_4$	20
R = Et	Et_2O	35°	3	$ClSi(NEt_2)_3$	23
	Et_2O excès $HNEt_2$	115°	10	$ClSi(NEt_2)_3$	31

T = température de réaction. Celles effectuées à 100 et 115° l'ont été en autoclave.

Θ = durée de réaction, en heures.

Les rendements sont calculés par rapport à $SiCl_4$.

Cette méthode ne permet l'obtention du dérivé tétrasubstitué que dans le cas de l'action de la diméthylamine sur $SiCl_4$. Lors de l'action de la diéthylamine, le chauffage en autoclave, s'il permet d'augmenter de près de 50 % le rendement en dérivé trisubstitué, ne permet pas d'aboutir au tétra(diéthylamino)silane.

2° Action d'un dialcoylaminolithien sur $SiCl_4$.

Les amidures métalliques sont souvent utilisés en synthèse organique, en raison de la grande réactivité qui leur est généralement attribuée.

BREEDERVELD et WATERMAN (33) font réagir $LiNEt_2$ sur

le tri(diéthylamino)chlorosilane, afin de substituer le dernier atome de chlore. N'y étant pas parvenus, ils imputent cet échec à l'encombrement créé par les groupements $-NEt_2$.

CASS et COATES (33) n'ont observé aucune réaction, lors de l'action de $LiNMe_2$ sur $SiCl_4$, en milieu éther anhydre.

En milieu éther anhydre, sous courant d'argon, nous avons obtenu $Cl_2Si(NMe_2)_2$ avec un rendement de 11 % par rapport à $SiCl_4$.

Par action de $LiNEt_2$ sur le tétrachlorure de silicium, et après chauffage sous reflux de xylène pendant 24 heures, nous obtenons le dérivé trisubstitué, $ClSi(NEt_2)_3$, avec un rendement de 15 % par rapport à $SiCl_4$.

Cette méthode ne permet pas d'atteindre les dérivés tétrasubstitués. Elle souligne cependant l'importance du facteur "température". En effet, à température ordinaire, l'action de $LiNMe_2$ sur $SiCl_4$ fournit le dérivé disubstitué, alors qu'à 140° on obtient le dérivé trisubstitué, lors de l'action de $LiNEt_2$ sur $SiCl_4$.

3° Action d'un dialcoylaminomagnésien sur $SiCl_4$.

C'est la méthode qui a permis à BREEDERVELD et WATERMAN (34) d'obtenir $Si(NEt_2)_4$.

Ayant constaté l'importance du facteur température lors des études précédentes, nous nous sommes proposés de soumettre les produits de réaction à un chauffage en autoclave. Dans ces conditions, nous avons pu préparer une série de 9 tétra(dialcoylamino)silanes, symétriques et mixtes, avec des rendements de l'ordre de 20 % par rapport à $SiCl_4$.

Ont été préparés: $Si(NR_2)_4$ où R=Me, Et, $_nPr$, $_nBu$ et $_iBu$

$Si(NMe_2)_3N_nBu_2$

$Si(NEt_2)_2(NR'_2)_2$ où R'=Me, $_nPr$ et $_nBu$

Certaines de leurs caractéristiques physiques figurent dans le tableau II.

TABLEAU II

COMPOSES	Eb/mm Hg	R^t	n_D^{20}	d^{20}	Si %		N %	
					calc	tr.	calc	tr.
$Si(NMe_2)_4$	73-75/14	47	1,4436	0,8851	13,7	13,9	27,41	26,63
$Si(NEt_2)_4$	157/13	23	1,4670	0,9026	8,9	9,0	17,70	17,34
$Si(N_nPr_2)_4$	145-8/0,1	16	F = 36°		6,5	6,5	13,06	12,71
$Si(N_nBu_2)_4$	171-4/0,1	20	F = 59°		5,2	5,3	10,35	10,29
$Si(N_iBu_2)_4$	141-3/0,2	6	F = 38°		5,2	5,4	10,35	10,41
$Si(NMe_2)_3N_nBu_2$	136-8/13	20	1,4555	0,8847	9,7	9,8	19,41	19,34
$Si(NMe_2)_2(NEt_2)_2$	131-3/13	21	1,4568	0,8921	10,8	10,6	21,51	20,86
$Si(NEt_2)_2(N_nPr_2)_2$	109-10/0,2	35	1,4660	0,9084	7,5	7,5	15,03	14,84
$Si(NEt_2)_2(N_nBu_2)_2$	144-6/0,2	14	1,4667	0,9133	6,6	6,7	13,07	12,93

Les rendements, exprimés en %, sont calculés par rapport à $SiCl_4$.

4° Méthode par transamination.

C'est la méthode qui permet en général d'atteindre les termes élevés d'une série homologue de composés. La réaction théorique globale peut s'écrire:

$$Si(NR_2)_4 + 4\ HNR'_2 \longrightarrow Si(NR'_2)_4 + 4\ HNR_2$$

Nous avons fait de nombreux essais de transamination, essentiellement, action de la $_n$dibutylamine sur $Si(NMe_2)_4$. Nous avons opéré en masse et en présence de solvant. Dans tous les cas, nous avons récupéré les produits de départ. Il n'y a pas eu de réaction.

Le tableau ci-dessous (tableau III) résume l'étude comparée des différentes méthodes d'obtention des tétra-(dialcoylamino)silanes.

TABLEAU III

	SOLVANT	T	R	$Cl_2Si(NR_2)_2$	$ClSi(NR_2)_3$	$Si(NR_2)_4$
ACTION DIRECTE	C_6H_{14}	-60	Me		22 %	———
		100	Me			20 %
	Et_2O	20	Et		23 %	———
		115	Et		31 %	———
ACTION DE $LiNR_2$	Et_2O	20	Me	11 %	———	———
	xylène	140	Et		15 %	———
ACTION DE $BrMgNR_2$	Et_2O	120-160 suivant R				6-47 % suivant R
TRANSAMINATION						———

En conclusion de cette étude comparée des différentes méthodes de préparation des tétra(dialcoylamino)-silanes, on peut dire que la méthode de choix consiste à faire réagir un bromure de dialcoylaminomagnésium sur $SiCl_4$ en autoclave.

Ceci nous paraît assez remarquable, une plus grande réactivité étant en général attribuée aux organolithiens; obtention du triméthylor, du triméthylthallium, du pentaphényl-phosphore et du tétraphényltellure.

-----oOo-----

PARTIE EXPERIMENTALE

1.- ACTION DIRECTE D'UNE AMINE SECONDAIRE SUR $SiCl_4$.

A) Action directe de la diméthylamine sur $SiCl_4$:

a) sans chauffage en autoclave.

50 g (1,1 mole) de diméthylamine sont ajoutés à 100 cm^3 d'hexane anhydre, contenus dans un ballon de Grignard refroidi par un mélange acétone-carboglace. Par une ampoule à brome, on ajoute lentement 15 g (0,09 mole) de $SiCl_4$ dilué dans 40 cm^3 d'hexane. Une bonne agitation mécanique empêche le chlorhydrate de diméthylamine de former une croûte à la surface du milieu réactionnel. Le réfrigérant est alimenté par de l'eau refroidie à 0°. Après 3 heures, on laisse le milieu réactionnel revenir à la température ambiante. Le chlorhydrate est séparé de la fraction liquide par filtration sur plaque de verre fritté, sous atmosphère d'argon.

distillation: 1° Eb/760 = 65-69° hexane
2° Eb/20 = 71-72° 3,7 g

$ClSi(NMe_2)_3$	Eb/mm Hg	N %	n_D^{20}
calculé °) = trouvé (33) °)	62-63°/13	21,46	1,4423
trouvé fract. 2°	71-72/20	21,39	1,4425

Cette méthode ne permet que trois substitutions.

b) avec chauffage en autoclave.

La réaction est conduite de la même façon et porte sur les mêmes quantités que ci-dessus. Mais après avoir séparé le chlorhydrate de la phase liquide, celle-ci est mise à

l'autoclave avec un excès de 20 g de diméthylamine. On chauffe à 100° pendant 10 heures. Après élimination du solvant, la distillation sous le vide de la trompe à eau fournit deux fractions:

1) Eb/13 mm Hg = 61-63°; 4,3 g; Rdt./$SiCl_4$ = 25 %

2) Eb/13 mm Hg= 72-74°; 3,6 g; Rdt./$SiCl_4$ = 20 %

La deuxième fraction représente $Si(NMe_2)_4$ dont les caractéristiques physiques sont les suivantes.

Eb/13 mm Hg = 72-74; n_D^{20} = 1,4436; d^{20} = 0,8851

Analyse $SiC_8H_{24}N_4$:

Calc. %:	C 47,01	H 11,83	N 27,41	Cl 0,00
Tr. %:	46,82	11,62	27,06	0,32

B) Action de la diéthylamine sur $SiCl_4$.

a) sans chauffage en autoclave:

La manipulation est conduite de la même façon que lors de l'action directe de la diméthylamine sur $SiCl_4$. Elle porte sur 100 g (1,37 mole) de $HNEt_2$ et 19 g de $SiCl_4$. Le solvant est le benzène anhydre. Après 6 heures de chauffage sous reflux de benzène, le produit de la réaction est soumis à la distillation fractionnée.

1) Eb/13 = 99-100°; 2,6 g

2) Eb/13 = 124-126°; 7,1 g; Rdt./$SiCl_4$ = 23 %

$ClSi(NEt_2)_3$	Eb/13	N %	n_D^{20}
°) calculé		15,05	
trouvé (33)	131-136° °)		1,4560 °)
trouvé fract. 2)	124-126°	14,93	1,4562

Cette technique expérimentale permet la substitution de trois atomes de chlore. Elle conduit au tri(diéthylamino)chloro-silane.

b) avec chauffage en autoclave.

La manipulation est conduite de la même façon et porte sur les mêmes quantités que ci-dessus. Après 2 heures de chauffage sous reflux de benzène, le produit de la réaction est mis à l'autoclave avec un excès de 25 g (0,34 mole) de diéthylamine. La température est portée à 115° pendant 12 heures. La distillation sous le vide de la trompe à eau donne deux fractions:

1° Eb/13 = 99-101°; 1,2 g
2° Eb/13 = 125-127°; 9,3 g; Rdt./$SiCl_4$ = 31 %

La 2° fraction présente les mêmes caractéristiques que $ClSi(NEt_2)_3$ isolé ci-dessus.

Par conséquent, le traitement en autoclave à 115° en présence d'un large excès de diéthylamine, ne permet plus d'atteindre le dérivé tétrasubstitué. Le rendement en $ClSi(NEt_2)_3$ est cependant augmenté de près de 50 % grâce à ce traitement thermique.

2/ ACTION D'UN DIALCOYLAMINOLITHIEN SUR $SiCl_4$.

A) Tentative de préparation de $Si(NMe_2)_4$:

Le butyllithium est obtenu par action de 8 g de lithium sur 66 g de bromure de butyle. On opère dans l'éther anhydre sous courant d'argon.

L'addition de la diméthylamine (25 g) dans la solution de butyllithium doit être très lente, la réaction étant violente.

Après distillation du solvant, on obtient une seule fraction:

Eb/14 = 39-44°; 2,2 g; Rdt./$SiCl_4$= 11 %

Il s'agit d'un produit très hydrolysable. Un dosage de l'azote par la méthode de KJELDAHL donne N % = 14,32. Or, N % calculé pour $Cl_2Si(NMe_2)_2$ = 14,92. Cette méthode ne permettrait que la substitution de deux atomes de chlore.

B) Tentative de préparation de $Si(NEt_2)_4$.

La technique expérimentale mise en oeuvre est la même que ci-dessus; le solvant ici, est le xylène. Lors de la distillation fractionnée, on obtient les fractions suivantes:

1° Eb/760 = 59-60° $HNEt_2$
2° Eb/760 = 135-140° xylène
3° Eb/15 = 118°
4° Eb/15 = 132°; 3,2 g; Rdt./$SiCl_4$ = 15 %

La quatrième fraction présente les mêmes caractéristiques physiques que $ClSi(NEt_2)_3$ déjà identifié ci-dessus. (voir page 21, B) a).

Ici, la substitution porte sur trois atomes de chlore. Une manipulation analogue, mais utilisant l'isopentane comme solvant, a fourni $ClSi(NEt_2)_3$ avec un rendement de 4 % par rapport à $SiCl_4$.

3.- ACTION D'UN BROMURE DE DIALCOYLAMINOMAGNESIUM SUR $SiCl_4$.

a) Préparation de $Si(NMe_2)_4$:

Du bromure d'éthylmagnésium, en solution dans 3 litres d'éther anhydre est préparé dans un ballon de Grignard, à partir de 146 g de Mg et 650 g de bromure d'éthyle. Au moyen d'une ampoule à brome gainée, afin de permettre sa réfrigération par un bain (acétone+carboglace), on ajoute goutte à goutte, 260 g (5,8 moles) de diméthylamine. Le mélange étant revenu à la température ambiante, on ajoute 210 g (1,2 mole)

de tétrachlorure de silicium. On remplace progressivement l'éther anhydre par du benzène anhydre et on chauffe sous reflux de benzène pendant 8 heures.

La distillation fractionnée fournit 53 g, Rdt./$SiCl_4$ = 21 %, de tétra(diméthylamino)silane. Celui-ci est purifié par addition d'une faible quantité d'eau afin de détruire les traces de dérivés chlorés, plus hydrolysables que $Si(NMe_2)_4$, puis redistillé. Ses caractéristiques physiques sont les suivantes:

Eb/14 mm Hg = 73-75°; n_D^{20} = 1,4434; d^{20} = 0,8853

Analyse $SiC_8H_{24}N_4$:

Calc. %:	C 47,01	H 11,83	N 27,41	Si 13,74	Cl 0,00
Tr. %:	48,65	12,02	26,63	13,89	0,32

Masse moléculaire $Si(NMe_2)_4$: calc.: 204,4
tr. . 200 et 212

Les masses moléculaires sont déterminées par cryométrie dans le benzène. Il s'agit de masses moléculaires moyennes.

b) Préparation de $Si(NEt_2)_4$:

La manipulation est conduite de la même façon que ci-dessus. Elle porte sur 43,7 g de Mg, 1,96 g de bromure d'éthyle, 100 g de diéthylamine et 34 g de $SiCl_4$. La distillation fournit 14,2 g, Rdt./$SiCl_4$ = 22 %, de tétra(diéthylamino)-silane, dont les caractéristiques physiques sont les suivantes:

Eb/13 mm Hg = 157°; n_D^{20} = 1,4670; d^{20} = 0,9026

Analyse $SiC_{16}H_{40}N_4$:

Calc. %:	C 60,70	H 12,73	N 17,70	Si 8,9	Cl 0,00
Tr. %:	59,73	12,31	17,34	9,0	0,40

(% trouvé après redistillation sur carbonate acide de sodium)

Masse moléculaire $Si(NEt_2)_4$: calc.: 316,6
tr. : 304 et 312 par cryométrie dans le benzène

c) Préparation de $Si(N_nPr_2)_4$.

Nous opérons sur 16 g de Mg, 65,4 g de bromure d'éthyle, 54,5 g de $_n$dipropylamine et 10,5 g de $SiCl_4$. Le mélange réactionnel est mis à l'autoclave à 130° pendant 18 heures. La distillation sous le vide de la pompe à palettes conduit à 4,3 g de tétra(di$_n$propylamino)silane, Rdt./$SiCl_4$=16 %. Il est purifié par la technique de fusion de zones. L'appareil utilisé est celui qui a été mis au point par MORITZ (97). La vitesse de passage de l'échantillon est de 40 mm par heure . La source froide est assurée par une circulation d'alcool absolu refroidi dans un bain acétone-carboglace. La température des zones chaudes est portée à 60°. L'échantillon est soumis à 4 passages complets, soient 44 zones.

Après purification, $Si(N_nPr_2)_4$ se présente sous forme d'un solide incolore dont les caractéristiques physiques sont les suivantes:

Eb/0,2 mm Hg = 145-148°; F = 36° (déterminée au microscope à point de fusion et par analyse thermique différentielle)

Analyse $SiC_{24}H_{65}N_4$:

Calc.%:	C 67,21	H 13,16	N 13,06	Si 6,5	Cl 0,00
Tr. %:	67,74	12,98	12,71	6,5	0,00

Masse moléculaire $Si(N_nPr_2)_4$: calc.: 428,9
tr. : 408 valeur moyenne déterminée par cryométrie dans le benzène.

d) Préparation de $Si(N_nBu_2)_4$.

19,5 g de Mg, 87 g de bromure d'éthyle, 93 g de $_n$dibutylamine et 15,3 g de tétrachlorure de silicium ont été utilisés. Le chauffage en autoclave a duré 48 heures à 130°. La distillation sous le vide de la pompe à palettes fournit 9,5 g, Rdt./$SiCl_4$ = 20 %, de tétra(di$_n$butylamino)silane qui

est purifié par fusion de zones. La zone froide est obtenue par circulation d'eau glacée, la température des zones chaudes étant fixée à 85°. L'échantillon est soumis à 3 passages complets, soient 33 zones.

Les caractéristiques physiques sont les suivantes:

Eb/0,1 mm Hg = 171-174°; F = 59° (déterminée au microscope à point de fusion et par analyse thermique différentielle)

Analyse $SiC_{32}H_{72}N_4$:

Calc. %.	C 71,04	H 13,41	N 10,35	Si 5,2	Cl 0,00
Tr. %:	71,41	13,18	10,29	5,3	0,21

Masse moléculaire $Si(N_nBu_2)_4$: calc.: 541
tr. : 529 (valeur moyenne déterminée par cryométrie dans le benzène).

e) Préparation de $Si(N_iBu_2)_4$.

17 g de Mg, 77 g de bromure d'éthyle, 74 g de di-isobutylamine, et 13 g de $SiCl_4$ ont été utilisés. Le chauffage en autoclave a duré 48 heures à 160°. La distillation sous le vide de la pompe à palettes conduit à 2,3 g de tétra(di-isobutylamino)silane. Sa purification par la technique de fusion de zones s'avère impossible en raison des importants retards à la cristallisation que présentent ce composé. Ses caractéristiques physiques sont les suivantes:

Eb/0,2 mm Hg = 144-146°; F = 38° (déterminée au microscope à point de fusion et par analyse thermique différentielle)

Analyse $SiC_{32}H_{72}N_4$:

Calc. %:	C 71,04	H 13,41	N 10,35	Si 5,2
Tr. %:	71,14	12,57	10,41	5,4

Masse moléculaire $Si(N_iBu_2)_4$: calc.: 541

tr. : 511 (valeur moyenne déterminée par cryométrie dans le benzène).

OBTENTION DES TETRA(DIALCOYLAMINO)SILANES MIXTES

a) Préparation de $Si(NMe_2)_3N_nBu_2$.

Pour obtenir le [(di$_n$butyl)tri(diméthyl)amino]silane nous avons traité $ClSi(NMe_2)_3$ par le bromure de di$_n$butylamino-magnésium. Le tri(diméthylamino)chlorosilane est un sous-produit de la préparation de $Si(NMe_2)_4$, composé assez sensible à l'hydrolyse, et dont Eb/13 mm Hg = 61-63°. Comme critère de pureté nous avons fait un dosage de l'azote:

$ClSi(NMe_2)_3$: N % calc.: 21,39

tr. : 21,46

Nous avons traité 10 g de $ClSi(NMe_2)_3$ par le bromure de di$_n$butylaminomagnésium, obtenu à partir de 4,8 g de Mg, 22 g de bromure d'éthyle et 22 g de di$_n$butylamine. Le chauffage en autoclave a duré 4 heures à 110°. La distillation sous pression réduite fournit $Si(NMe_2)_3N_nBu_2$ avec un rendement de 20 % par rapport à $SiCl_4$. Ses caractéristiques physiques sont les suivantes:

Eb/13 mm Hg = 136-138°; n_D^{20} = 1,3555; d^{20} = 0,8847

Analyse $SiC_{14}H_{36}N_4$:

	C	H	N	Si
Calc. %:	58,26	12,57	19,42	9,75
Tr. %:	58,41	11,99	19,34	9,84

Masse moléculaire $Si(NMe_2)_3N_nBu_2$: calc.: 288,6

tr. : 260 (valeur moyenne déterminée par cryométrie dans le benzène).

b) Préparation de $Si(NMe_2)_2(NEt_2)_2$.

Pour obtenir ce dérivé mixte, nous avons traité 8 g de di(diéthylamino)dichlorosilane par le bromure de diméthylaminomagnésium à 120° pendant 24 heures à l'autoclave. La distillation fournit 1,8 g de $Si(NMe_2)_2(NEt_2)_2$ dont les caractéristiques physiques sont les suivantes:

Eb/13 mm Hg = 131-133°; n_D^{20} = 1,4568; d^{20} = 0,8921

Analyse $SiC_{12}H_{32}N_4$:

Calc. %:	C 55,33	H 12,38	N 21,51	Si 10,78
Tr. %:	55,40	12,62	20,86	10,57

Masse moléculaire $Si(NMe_2)_2(NEt_2)_2$: calc.: 260,5
tr. : 263 (valeur moyenne déterminée par cryométrie dans le benzène).

c) Préparation de $Si(NEt_2)_2(N_nPr_2)_2$.

Nous avons fait réagir le bromure de di$_n$propylaminomagnésium, obtenu à partir de 4,8 g de Mg, 22 g de bromure d'éthyle et 20 g de di$_n$propylamine, sur $Cl_2Si(NEt_2)_2$.

$Cl_2Si(NEt_2)_2$ est obtenu avec un rendement de près de 80 % en faisant réagir stoechiométriquement le bromure de diéthylaminomagnésium sur le tétrachlorure de silicium avec simple chauffage sous reflux de benzène.

$Cl_2Si(NEt_2)_2$ est traité par $BrMg(N_nPr_2)$ en autoclave à 150° pendant 24 heures. La distillation sous pression réduite fournit 5,3 g (Rdt./$SiCl_4$ = 35 %) de $Si(NEt_2)_2(N_nPr_2)_2$, dont les caractéristiques physiques sont les suivantes:

Eb/0,2 mm Hg = 109-110°; n_D^{20} = 1,4660; d^{20} = 0,9084

Analyse $SiC_{20}H_{48}N_4$:

Calc. %:	C 64,45	H 12,98	N 15,03	Si 7,53
Tr. %:	64,81	12,38	14,84	7,36

Masse moléculaire $Si(NEt_2)_2(N_nPr_2)_2$: calc.: 372,7
tr. : 368 (valeur moyenne déterminée par cryométrie dans le benzène).

d) Préparation de $Si(NEt_2)_2(N_nBu_2)_2$.

Le bromure de di$_n$butylaminomagnésium obtenu à partir de 4,8 g de Mg, 22 g de bromure d'éthyle et 25,8 g de di$_n$butylamine, a été mis en réaction avec 10 g de $Cl_2Si(NEt_2)_2$. Après chauffage en autoclave à 150° pendant 24 heures, la distillation sous pression réduite fournit 2,4 g de $Si(NEt_2)_2(N_nBu_2)_2$, soit avec un rendement de 14 % par rapport à $SiCl_4$. Les caractéristiques physiques sont les suivantes:
Eb/0,2 mm Hg = 144-146°; n_D^{20} = 1,4667; d^{20} = 0,9133

Analyse $SiC_{24}H_{56}N_4$:

Calc. %:	C 67,22	H 13,16	N 13,06	Si 6,6
Tr. %.	67,16	13,39	12,93	6,7

Masse moléculaire $Si(NEt_2)_2(N_nBu_2)_2$: calc.: 428,8
tr. : 403 (valeur moyenne trouvée par cryométrie dans le benzène).

==========

REMARQUE: Les analyses élémentaires ont été effectuées,
a) au "Service Central de Microanalyse (C.N.R.S.)", section de Strasbourg, INSTITUT DE CHIMIE.
b) au Mikroanalytisches Laboratorium; Max-Planck-Institut, Mülheim 433, WEST GERMANY.

Les dosage du silicium ont été effectués dans notre laboratoire, d'après une méthode décrite dans Standard Methods of Chemical Analysis (98).

4.- METHODE PAR TRANSAMINATION.

Tentative de préparation de $Si(N_nBu_2)_4$.

On ajoute 12,7 g de di$_n$butylamine à 4 g de tétra(diméthylamino)silane, et on chauffe sous reflux de HN_nBu_2 pendant 48 heures.

Lors de la distillation fractionnée, on récupère 10,5 g de di$_n$butylamine et 2,9 g de $Si(NMe_2)_4$. Il reste 0,3 g d'un résidu solide blanc, supposé SiO_2.

D'autres manipulations, où nous opérions en présence de solvant (Et_2O et toluène) en faisant varier les durées de chauffage sous reflux se sont également soldées par des échecs. Dans tous les cas, nous récupérons les produits de départ. Il n'y a pas de réaction.

-----oOo-----

PROPRIETES CHIMIQUES DES TETRA(DIALCOYLAMINO)SILANES

1) ALCOOLYSE

Elle permet de passer aisément et avec de bons rendements, des tétra(dialcoylamino)silanes aux alcoxydes du silicium. La réaction s'écrit:

$$Si(NR_2)_4 + 4\ R'OH \longrightarrow Si(OR')_4 + 4\ HNR_2$$

R = Me dans toute cette étude

La réaction est quantitative, complètement déplacée vers la droite (obtention de l'alcoxyde) par élimination de la diméthylamine au fur et à mesure que l'alcoolyse s'opère.

L'étude porte sur les alcools suivants:
R'OH où R'=Me, Et, $_n$Pr, $_i$Pr, $_n$Bu, $_i$Bu, $_{sec}$Bu, $_t$Bu, C_6H_{13}, C_6H_{11}.

La technique mise en oeuvre a toujours été la même. $Si(NMe_2)_4$ et l'alcool sont mélangés dans un rapport molaire de 1/5, puis chauffés sous reflux de l'alcool. La diméthylamine (Eb/760 mm Hg ≠ 7°) quitte le milieu réactionnel, rendant la réaction quantitative. Après élimination de l'excès d'alcool, l'alcoxyde est obtenu par distillation.

Tous les alcoxydes formés sont connus et bien décrits dans la littérature. Pour les identifier, nous nous sommes contentés de comparer leurs caractéristiques physiques. Aucune analyse élémentaire n'a été faite.

Les résultats sont consignés dans le tableau IV, page 32.

On remarquera que l'alcool tertiobutylique ne donne pas de réaction.

TABLEAU IV

ALCOXYDES ↓	Eb/mm Hg		n_D^{20}		Rdt.
	litt.	tr.	litt.	tr.	
$Si(OMe)_4$	121/760	121/760	1,3688	1,3687	38
$Si(OEt)_4$	60-2/12	64/13	1,3830	1,3830	78
$Si(O_nPr)_4$	94-5/5 134-5/34	110-11/14	1,4012	1,4013	46
$Si(O_iPr)_4$	62-64/5 70,5/10	71/13	1,3845	1,3849	41
$Si(O_nBu)_4$	149/11 161/21	151/13	1,4128	1,4126	67
$Si(O_iBu)_4$	131/15	133-34/18	1,4064 1,4090	1,4071	68
$Si(O_{sec}Bu)_4$	128/16	123/13	1,4070 1,4075	1,4069	26
$Si(O_tBu)_4$	105,5/15		1,3902 1,4028		0
$Si(OC_6H_{13})_4$	216/6	187-9/2	1,4300	1,4309	25
$Si(OC_6H_{11})_4$	236-7/10 F = 92	165/0,1 F = 91			48

Les rendements sont exprimés en % par rapport à $Si(NMe_2)_4$

2) ACTION DES AMINES PRIMAIRES

La réaction ci-dessous:

$$Si(NR_2)_4 + 4\ H_2NR' \longrightarrow Si(N^H_{R'})_4 + 4\ HNR_2$$

a été observée dans un seul cas, celui de l'action de l'aniline sur $Si(NEt_2)_4$.

Il semble que la réaction soit plus complexe, probablement en raison de la nette tendance à la polycondensation thermique que présentent les composés du type $Si(NHR')_4$. Il semblerait que l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote soit suffisamment mobile pour permettre une telle condensation. Dans le cas de l'aniline, le volume occupé par les noyaux aromatiques serait assez grand pour empêcher cette condensation. Il est à remarquer que $Si(NHC_6H_5)_4$ est stable à la température jusqu'à 260°. (voir tableau VII, page 40)

Par action de la $_n$amylamine sur $Si(NMe_2)_4$, nous obtenons un produit brunâtre visqueux qui est indistillable sous 0,05 mm de mercure. Le spectre de résonance magnétique nucléaire montre que ce composé ne renferme plus de groupements $=N-CH_3$, mais uniquement des groupements $=N-_nC_5H_{11}$. En se basant sur de récents travaux de AUBREY et LAPPERT (39), on pourrait songer à la formation d'un composé cyclique. Cette hypothèse est raisonnable, compte tenu du fait que ces dérivés aminosiliciés ont tendance à former des cycles par condensation intermoléculaire.

D'après AUBREY et LAPPERT (39), par simple chauffage du triméthylaminoborane à 200°, on obtiendrait un composé du type borazole, suivant la réaction ci-dessous:

où R=Et

D'une façon analogue, on pourrait écrire dans notre cas, la réaction hypothétique ci-dessous:

$$n\ Si(N^{H}_{R'})_4 \longrightarrow \left[(N^{H}_{R'})_2Si\text{-}NR'\right]_n + n\ H_2NR'$$

où R'= $_nC_5H_{11}$ et n = 2, 3 ou 4

Le spectre I.R. de ce composé présente une forte bande d'absorption pour la fréquence 958 cm^{-1}, domaine des fréquences de vibration de valence asymétrique de la liaison Si(NSi). Néanmoins, cette structure cyclique doit être considérée en tant que hypothèse de travail. Si les dosages en C %, H % et Si % sont en accord avec la structure cyclique proposée ci-dessus, le pourcentage d'azote quant à lui est nettement trop faible.

PARTIE EXPERIMENTALE

1) Action de l'aniline sur $Si(NEt_2)_4$.

On mélange le tétra(diéthylamino)silane et l'aniline dans un rapport molaire de 1 à 5. On chauffe à 170° pendant 18 heures. $Si(NHC_6H_5)_4$ est obtenu par recristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. On récupère 1,6 g (Rdt./$Si(NEt_2)_4$ = 43 %) de produit cristallisé, dont F = 139°.

Analyse $Si(N^{H}_{C_6H_5})_4$: calc. %: C 72,69 H 6,10 N 14,13
tr. %: 72,42 6,20 14,03

Ce composé a été préparé et décrit par EMERSON REYNOLDS (40).

2) Action de la $_n$amylamine sur $Si(NMe_2)_4$.

Les deux composés sont mélangés dans un rapport molaire de 1 à 5, et chauffés sous reflux de l'amine primaire. Après élimination de l'excès de $_n$amylamine, il reste un

produit visqueux, indistillable sous 0,05 mm de mercure. Ce résidu est filtré sur une colonne d'alumine. On obtient ainsi 4 g de produit brunâtre qu'on soumet à l'analyse élémentaire.

calc. pour (I)	% :	C 63,09	H 12,35	N 14,72	Si 9,84
trouvé	% :	65,07	11,64	10,64	9,51

(I) étant $\left[(N^{H}_{n}C_5H_{11})_2Si\text{-}N_nC_5H_{11}\right]_n$

n=2, 3 ou 4

Masse moléculaire: calc. (I): 856,7 pour n=3

850 (valeur moyenne déterminée par cryométrie dans le benzène).

----oOo----

PROPRIETES PHYSIQUES

1) SPECTROSCOPIE I.R.

Dans de récents travaux, BURGER et SAVODNY (41) attribuent les deux bandes d'absorption à 710 cm^{-1} (très intense) et 570 cm^{-1} (assez faible), respectivement aux vibrations de valence asymétrique et symétrique de la liaison Si-N dans $Si(NMe_2)_4$. Nous retrouvons ces deux bandes d'absorption dans tous nos spectres. Les nombres d'onde sont consignés dans le tableau V.

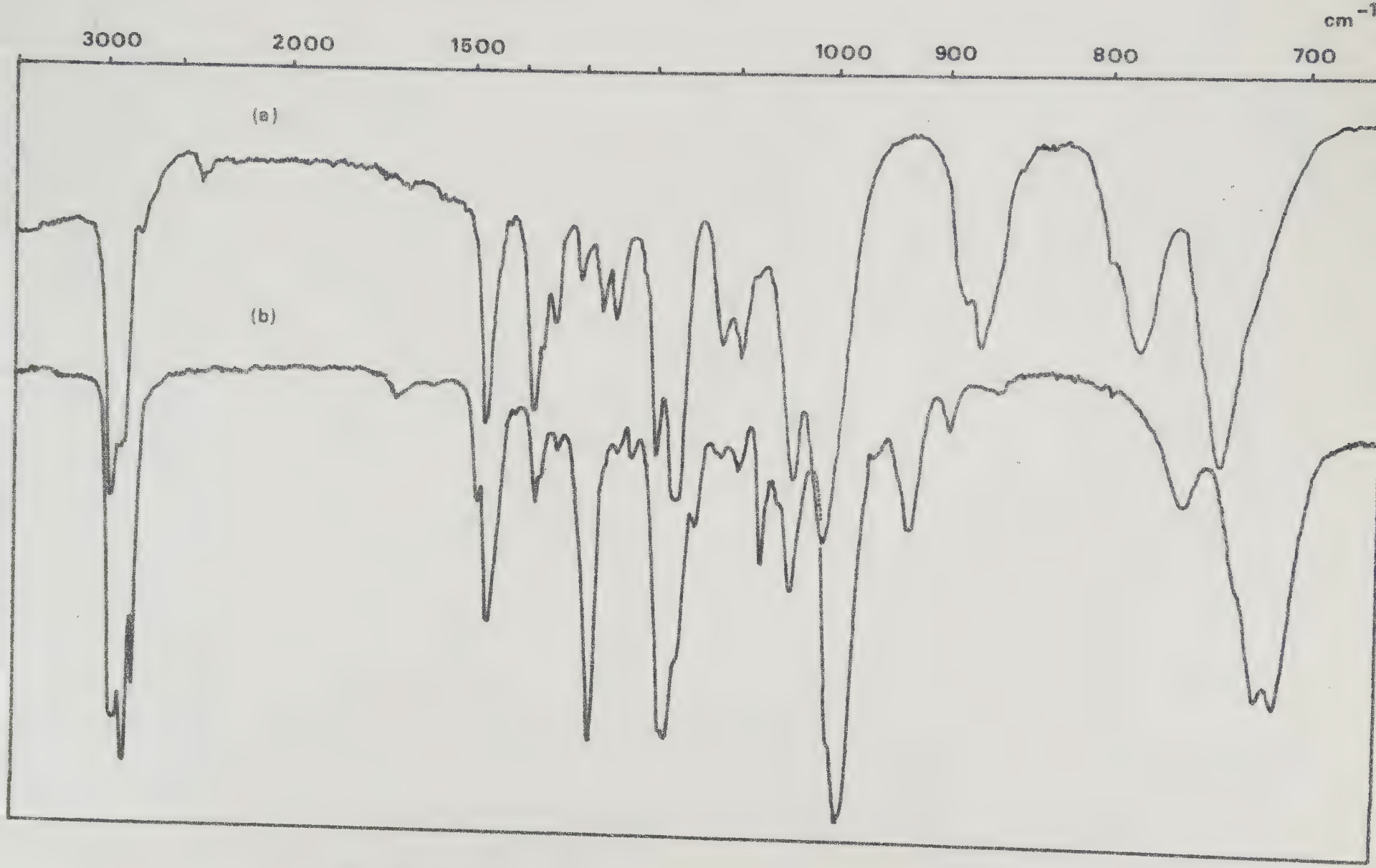
GOUBEAU et JIMENEZ-BARBERA (42) donnent ν_{NC} = 1057 à 1101 cm^{-1} pour des composés du type $R_{4-n}Si(NR_2)_n$. Nos spectres présentent une très intense bande d'absorption dans ce domaine de fréquences. Les nombres d'onde sont consignés dans le tableau V.

Signalons enfin que dans aucun de nos spectres, nous ne retrouvons les bandes d'absorption dues aux vibrations de valence et de balancement de la liaison N-H. Il s'agit bien de tétra(dialcoylamino)silanes.

TABLEAU V

COMPOSES	Si-N cm^{-1}		ν_{NC} cm^{-1}
	ν as	ν s	
$Si(NMe_2)_4$	725	596	1000
$Si(NEt_2)_4$	695	570	1035
$Si(N_nPr_2)_4$	736	528	1010
$Si(N_nBu_2)_4$	725	530	1036
$Si(N_iBu_2)_4$	732	543	1025
$Si(NMe_2)_3N_nBu_2$	710	570	995
$Si(NMe_2)_2(NEt_2)_2$	695	560	990
$Si(NEt_2)_2(N_nPr_2)_2$	732	540	1038
$Si(NEt_2)_2(N_nBu_2)_2$	728	545	1040

Page 37 nous présentons, à titre d'exemples, deux spectres I.R. de tétra(dialcoylamino)silanes.



SPECTRES I.R. (a) $Si(N_nPr_2)_4$

2) ETUDE R.M.N.

Les tétra(dialcoylamino)silanes, en solution dans le chloroforme deutérié, ont fait l'objet d'un spectre R.M.N., sur appareil VARIAN, 60 MC.

Les déplacements chimiques des différentes catégories de protons sont rassemblés dans le tableau VI.

L'assignation des pics a été faite par comparaison avec les spectres types des amines secondaires correspondantes.

L'aire des pics étant proportionnelle au nombre de protons qui y contribuent, nous avons pu reconstituer le squelette des molécules.

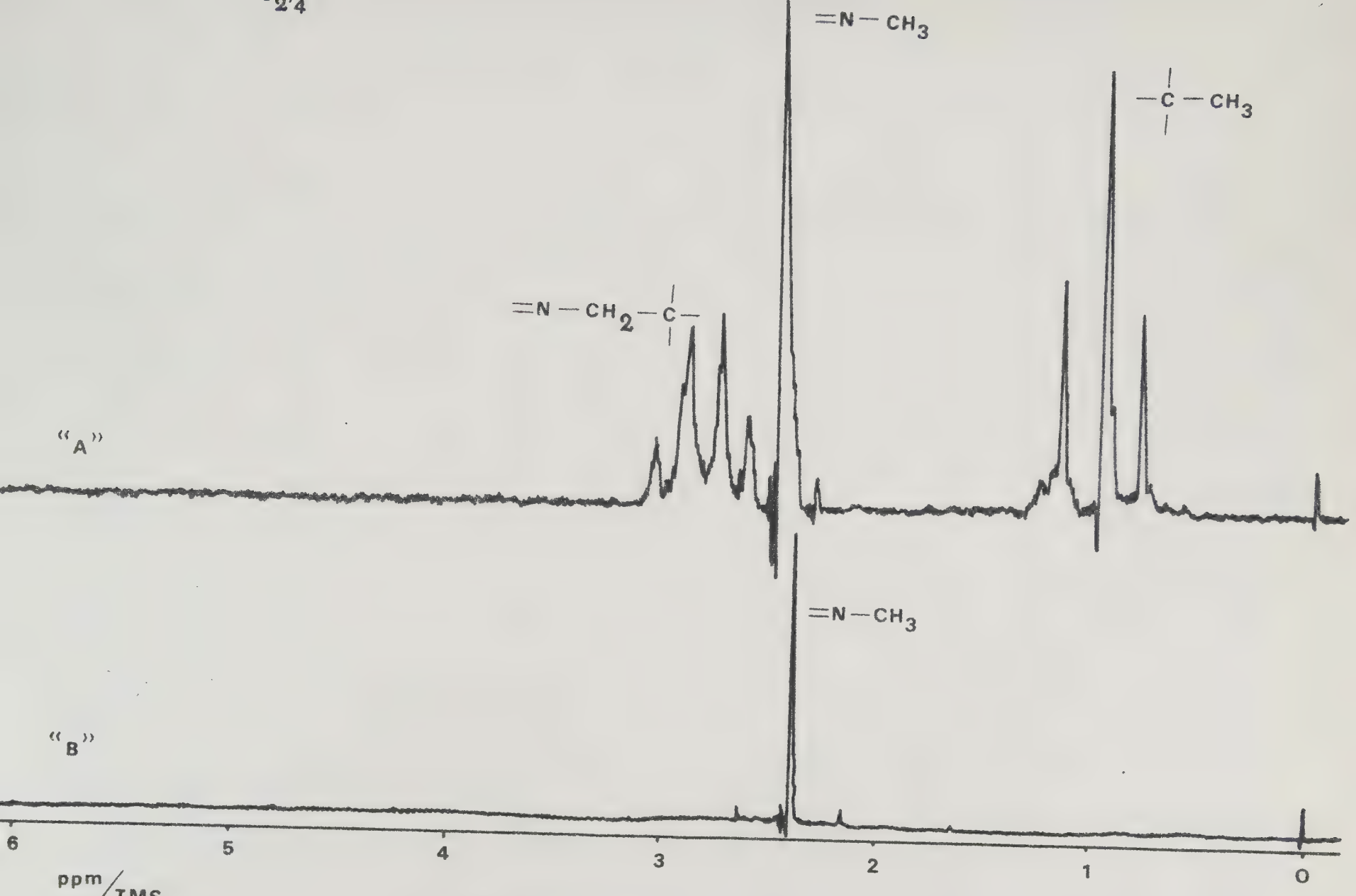
TABLEAU VI

ppm/TMS / COMPOSES	$-N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	CH_3-C-	$-N\begin{matrix}CH_2-\\CH_2-\end{matrix}$	$-CCH_2-C-$	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}C=$	$-CH$
$Si(NMe_2)_4$	2,38					
$Si(NEt_2)_4$		0,99	2,89			
$Si(N_nPr_2)_4$		0,80	2,63	1,44		
$Si(N_nBu_2)_4$		0,90	2,69	1,29		
$Si(N_iBu_2)_4$			2,72		0,88	≠1,90
$Si(NMe_2)_3N_nBu_2$	2,45	0,94	2,70	1,31		
$Si(NMe_2)_2(NEt_2)_2$	2,48	1,00	2,77			
$Si(NEt_2)_2(N_nPr_2)_2$		0,90	2,88	1,38		
$Si(NEt_2)_2(N_nBu_2)_2$		0,92	2,74	1,22		

A titre d'exemples, nous reproduisons page 39, les spectres de résonance magnétique nucléaire des composés suivants:

a) $Si(NMe_2)_4$

b) $Si(NEt_2)_2(N_nBu_2)_2$



SPECTRES R.M.N.

3) DECOMPOSITION THERMIQUE

La stabilité thermique a été étudiée pour les composés suivants:

$Si(NR_2)_4$ où R = $_nPr$, $_nBu$ et $_iBu$.

$Si(N^H_{C_6H_5})_4$

$\left[Si(N^H_R)_2\text{-}NR\right]_n$ où R = $_nC_5H_{11}$ et n = 3 (supposé tel)

L'étude est faite sur une thermobalance type STANTON MASSFLOW. La vitesse de chauffe est de l'ordre de 1° par minute. Nous opérons sous courant d'argon.

Dans le tableau VII, nous donnons le seuil de la décomposition, la température à laquelle le produit a perdu 10 % en masse et celle où il a perdu 50 % en masse.

TABLEAU VII

COMPOSES	seuil	perte de 10 %	perte de 50 %
$Si(N_nPr_2)_4$	170°	210°	240°
$Si(N_nBu_2)_4$	210°	235°	260°
$Si(N_iBu_2)_4$	175°	210°	245°
$Si(N^H_{C_6H_5})_4$	260°	310°	330°
$\left[Si(N^H_R)_2\text{-}NR\right]_n$ R = $_nC_5H_{11}$; n=3	170°	340°	420°

2ème PARTIE

ETUDE DE LA LIAISON Si-N DANS QUELQUES CYCLOSILAZANES

La première partie de ce travail, consacrée à l'étude des tétra(dialcoylamino)silanes, portait sur des motifs monomères organosiliciés. Nous voudrions aborder ici, le problème de la liaison Si-N dans des composés plus lourds. Comme les "polymères" organosiliciques ont tendance à croître avec une réticulation tridimensionnelle rendant leur étude très délicate en raison de leurs caractéristiques physiques (infusibilité et insolubilité), nous nous sommes cantonnés dans l'étude de quelques oligomères cycliques, constitués par deux ou trois motifs monomères.

Il est à remarquer que les polymères à enchaînements Si-N linéaires sont assez peu connus. Ceci est dû au fait qu'i existe très peu de méthodes permettant l'obtention de polymères à structure linéaire, les méthodes courantes conduisant en général à des oligomères cycliques. Le problème de l'obtention de polymères linéaires organosiliciques à haut poids moléculaire n'a pas, à ce jour, trouvé de solution satisfaisante.

L'unique succès en polymérisation linéaire rapporté dans la littérature est dû à REDL et ROCHOW (43). Ces auteurs chauffent $(Me_2Si\text{-}NH)_n$, où n est égal à 3 ou 4, avec de l'ammoniac sous pression en tube scellé à 140° pendant 80 heures. Ils obtiennent de la sorte, un degré de polymérisation de l'ordre de 16. Une étude en résonance magnétique nucléaire de ce polymère a montré que celui-ci présentait un degré de "flexibilité de chaîne" analogue à celui d'un polydiméthylsilicone linéaire (44).

Un autre moyen d'obtention de polymères linéaires est la réaction de disproportionation d'un disilazane. Ainsi, un polymère linéaire à chaînons $-Me_2SiNH-$ peut être obtenu par disproportionation de $(MeO)SiMe_2\ _2NH$, la réaction idéalisée pouvant s'écrire:

$$n\ (MeO)SiMe_2\ _2NH \longrightarrow (n-1)(MeO)_2SiMe_2 + MeO(Me_2SiNH)_nSiMe_2OMe \quad (45)$$

Il est nécessaire d'utiliser des promoteurs vigoureux pour que cette réaction conduise à des polymères linéaires dont la masse moléculaire reste néanmoins assez faible.

Les différents moyens d'obtention de polymères linéaires à liaisons Si-N, conduisent à des polymères dont le degré de polymérisation reste en général inférieur à 20.

En faisant réagir de l'hydrazine avec des dichlorodialcoylsilanes (46)(47)(48), on obtiendrait des polymères du type $(-R_2SiNHNH-)_n$. De cette manière a été obtenu un polymère de masse moléculaire 3 500. Ce polymère est soluble dans le benzène, R étant égal à Me. Malheureusement, tous les composés de ce type s'avèrent être très sensibles à l'hydrolyse et fragiles à la température

Des polymères aux structures les plus diverses ont été imaginés et préparés, surtout par l'école russe. Les résultats quant aux masses moléculaires demeurent peu satisfaisants.

On peut considérer qu'il existe deux méthodes principales d'obtention des cyclosilazanes:

1) par ammonolyse des alcoylchlorosilanes,
2) par condensation thermique des alcoylaminosilanes.

Remarquons cependant que d'autres voies sont possibles, telles que:

- pyrolyse de silazanes lithiés (49),
- pyrolyse de silylamines (50),
- action d'un dialcoyldiaminosilane dilithié sur un alcoylchlorosilane (51)(52).

Il n'en demeure pas moins que le moyen classique d'obtention des composés cycliques à liaisons Si-N alternées, est l'ammonolyse des composés à liaisons Si-X, où X est un halogène, le plus souvent le chlore. Par utilisation de dialcoyldichlorosilanes, on aboutit aux systèmes les moins tendus, à savoir le cyclotrisilazane et le cyclotétrasilazane, d'après la réaction ci-dessous:

$$n\ R_2SiCl_2 + 3n\ NH_3 \longrightarrow (R_2SiNH)_n + 2n\ NH_4Cl$$

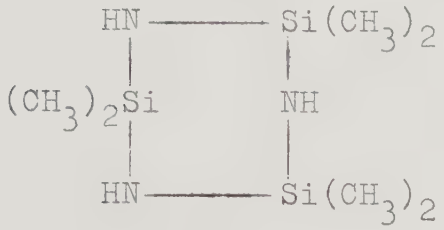
où n = 3 et 4

En présence de bases aqueuses, cette réaction devient quantitative (53)(54)(55)(56). L'école russe qui a particulièrement travaillé ce chapitre, a déposé des brevets (58).

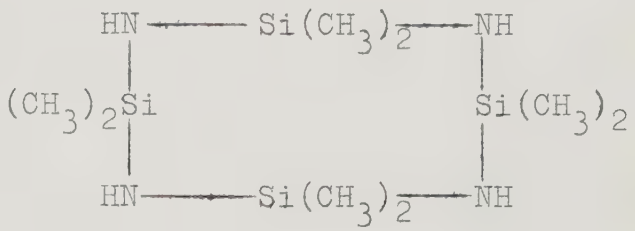
C'est la méthode qui est également utilisée par ANDRIANOV et KOTRELEV (58).

Ces composés organosiliciés du type $(R_2SiNH)_n$, où n = 2, 3 ou 4, et dont l'obtention semble aisée aujourd'hui, sont connus depuis peu de temps. BREWER et HABER (59), en 1948, LARSSON et SMITH (60) en 1949, sont les premiers à rendre compte dans la littérature, de composés du type

$(R_2SiNH)_n$ où n = 2, 3 et 4. Ils opèrent par ammonolyse de dialcoyldichlorosilanes. LARSSON et SMITH (60) obtiennent par action de l'ammoniac sur le diméthyldichlorosilane, l'hexaméthylcyclotrisilazane (I) et l'octaméthylcyclotétrasilazane (II).

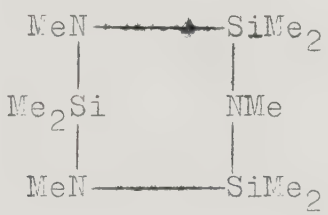


(I)



(II)

LIENHARD et ROCHOW (61) obtiennent et décrivent le nonaméthylcyclotrisilazane (III).



(III)

(III) avait déjà été obtenu par LARSSON et SMITH (60) ainsi que par RAY et BURKS (62) et a été identifié par BREED et ELLIOTT (63).

LIENHARD et ROCHOW (61) opèrent par condensation thermique de dialcoyldiaminosilanes, la réaction globale pouvant s'écrire:

$$3\ Me\ Si(N^{H}_{Me})_2 \longrightarrow (III) + 3\ MeNH_2$$

D'après LIENHARD et ROCHOW (61), cette réaction serait "pratiquement quantitative", la température étant portée graduellement de 65 à 220° en 10 heures.

BREED et ELLIOTT (64) préparent une série de cyclotrisilazanes avec de bons rendements, par condensation thermique de dialcoyldiaminosilanes, en présence de catalyseurs acides, tels que le sulfate d'ammonium.

Les cyclosilazanes préparés sont du type N-substitués (IV):

(IV) $(R'_2Si-NR")_n$; R' et R" étant des groupemts alcoyles.

FINK (50) en prépare une série par l'intermédiaire de dialcoyldiaminosilanes dilithiés. LIENHARD et ROCHOW (51) en préparent une autre série par ammonolyse.

Dans le tableau VIII, nous avons rassemblé les cyclosilazanes du type (IV) connus à ce jour. (page 46)

Il est intéressant de remarquer que par ammonolyse, le produit majeur formé dépend de la nature des groupements R' et R" pour des produits de départ du type $R'R"SiCl_2$. En effet, d'après STOCK et SOMIESKY (65), on n'obtiendrait que des polysilazanes linéaires lorsque R' = R" = H. Par contre, lorsque R' = H et R" = CH_3, on obtiendrait un mélange de polysilazanes linéaires et de systèmes cycliques (59). Enfin, si R' = H et R" un groupement plus important que CH_3-, alors on obtiendrait un mélange de systèmes cycliques du type (IV), où n = 3 et 4, d'après SEMENOVA, ZHINKIN et ANDRIANOV (66)(67). Lorsque R' et R" sont des groupements tertiobutyliques, la cyclisation est encore possible, soit thermiquement (68)(69), ou en présence de catalyseurs acides du type sulfate d'ammonium (70)(71).

La cyclisation a également été réalisée à partir de monomères portant des groupements vinyliques (55)(72)(73), ou des groupements allyliques (55)(74).

TABLEAU VIII

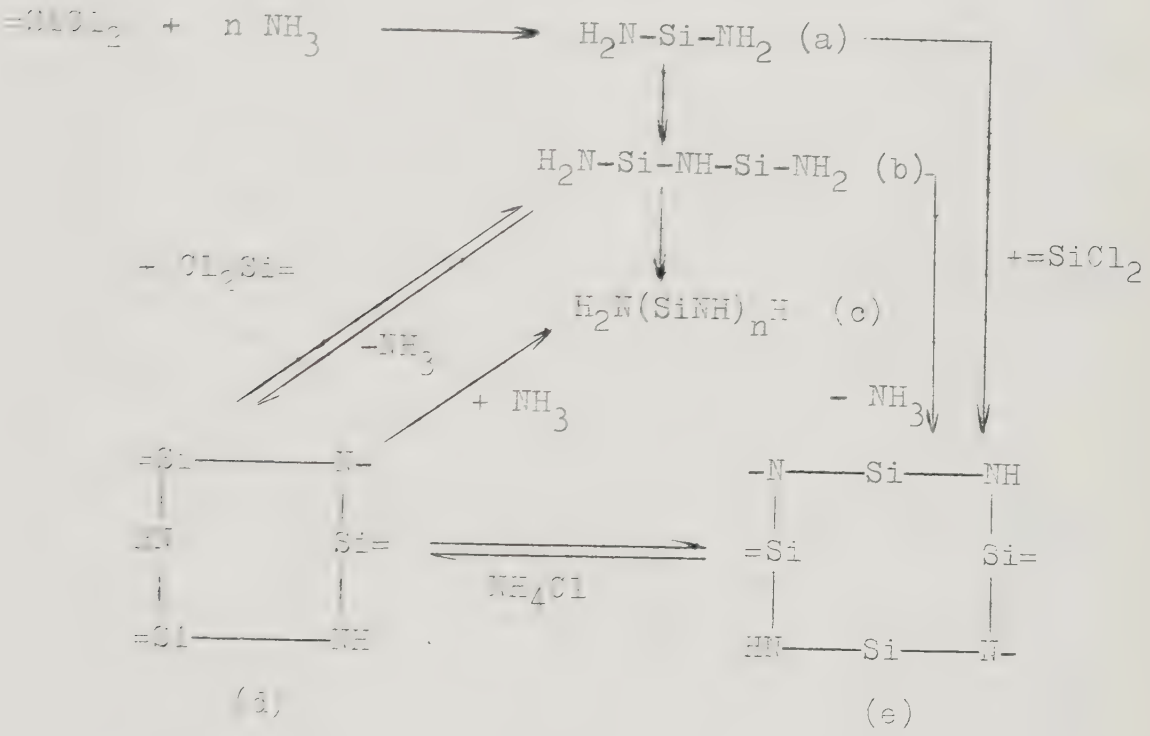
$(RR'Si-NX)_n$

X	R	R'	n	Eb/ mm Hg	F	REFERENCES
Me	Me	Me	2	52/51		(51)(52)
Me	Me	Ph	2	144/4		(51)(52)
Me	Et	Et	2	115-20/0,01		(80)
Me	Ph	Ph	2		262	(81)
Et	Me	Me	2	98/82		(50)
Et	Ph	Ph	2		196	(50)
Et	C_2H_3	Et	2	54/0,05		(82)
Et	C_2H_3	C_2H_3	2	100/12		(80)
All.	Me	Me	2	74/11		(82)
All.	Ph	Ph	2		167	(82)
$_n$Bu	Me	Me	2	89/6		(82)
$_t$Bu	Me	Me	2	100/12		(82)
$_nC_{12}H_{25}$	Ph	Ph	2	300/0,05		(82)
Ph	Me	Me	2	subl. 210/760	252,5	(50)
Ph	Ph	Ph	2		355,5	(50)
Ph	Ph	Me	2		181	(50)
α naphtyl	Me	Me	2		253	(50)
β naphtyl	Me	Me	2		237	(50)
β naphtyl	Ph	Ph	2		319,5	(50)
Ph	H	Me	2	193/0,05	91	(83)
Me	Me	Me	3	91/12	36	(61,62,84)
Me	Me	Me	3	98/1		(64,84,85)
Me	Me	C_3H_5	3	82-85/0,1		(64)
Et	Et	Me	3		168	(64)
Me	Ph	Ph	3		220	(64)
Me	C_2H_3	Me	3	110-13/4		(64)
Me	H	Me	3	56/5		(86)
Et	H	Me	3	74/1,5		(86)
Me	H	Me	4	88/2		(86)

Ce tableau ne rend pas compte des cycles où X = H

La condensation thermique de tels monomères conduit à des cyclosilazanes mixtes. La technique généralement utilisée a été mise au point par l'école russe, notemment par ANDRIANOV, ZHDANOV et MAIDUC (72,(74)(75)(76).

L'obtention de cyclosilazanes par ammonolyse se fait suivant le schéma suivant:



Les intermédiaires (a), (b), (c) sont connus, ainsi que les produits de condensation correspondants (d) et (e) (68),(69)(70)(71).

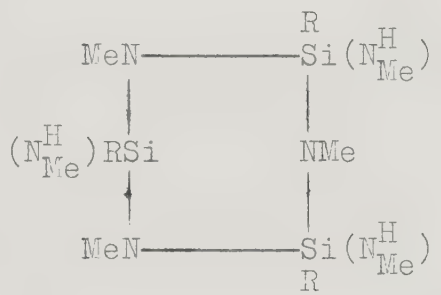
Les réactions entre (d) et R_2SiCl_2 qui conduisent à un mélange de cyclotrisilazanes et de silazanes à longues chaînes, les coûts étant formés de groupements diméthyl-chlorosiliciques (77), ou qui conduisent à des mélanges de cyclotrisilazanes et de cyclotétrasilazanes (78), ainsi que des réactions d'ouverture de cycle de (d) sous l'action de l'ammoniac avec formation du composé (c) sont possibles (43).

En ce qui concerne les cyclosilazanes du type

(V) $(RSiNHR'-NR')_n$ où n = 2, 3 ou 4

c'est à dire les composés cycliques à liaisons Si-N alternées où les atomes de silicium portent un groupement amine secondaire, rares sont les informations à leur sujet.

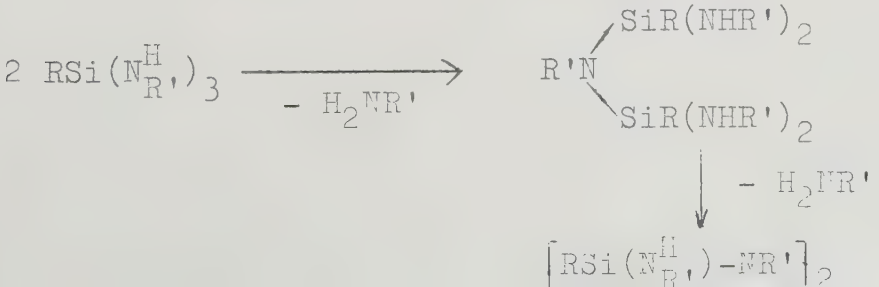
En fait, une seule publication traite de la condensation intermoléculaire d'alcoyltriaminosilanes. TANSJO (79), en chauffant sous reflux des composés du type $RSi(NHR')_3$ où R = Me, Et et $_n$Pr et R' = Me, en présence de sulfate d'ammonium, obtient les cyclotrisilazanes correspondant à la formule développée suivante:



R=Me, Et et $_n$Pr

Aucun travail concernant le mécanisme de cette réaction n'a été publié. Deux possibilités réactionnelles sont envisageables:

1) réaction intermoléculaire de condensation entre deux molécules de monomère avec élimination d'une molécule d'amine primaire, suivie de la cyclisation par réaction intramoléculaire suivant le schéma:



2) élimination intramoléculaire d'une molécule d'amine primaire avec formation d'un état intermédiaire activé:

La cyclisation interviendrait par simple dimérisation de l'état intermédiaire activé.

Ce ne sont que des hypothèses, car nous n'avons aucune preuve, ni pour l'un, ni pour l'autre mécanisme réactionnel.

Dans notre laboratoire, nous nous sommes intéressés à la condensation thermique en absence de catalyseur, de certains alcoyltriaminosilanes, l'obtention de systèmes cycliques à liaisons Si-N alternées étant le but de ce travail. En faisant varier la nature des groupements R et R', nous étudions l'influence des dits groupements sur la "taille" des produits de condensation (valeur de "n" dans des composés du type (V)) et sur l'importance de la liaison $d_{\pi} - p_{\pi}$.

PARTIE THEORIQUE

I.- PREPARATION DES MONOMERES $RSi(NHR')_3$

La synthèse des monomères a été faite à partir de $SiCl_4$. La suite des réaction est:

a) $RBr + Mg \longrightarrow RMgBr$

b) $RMgBr + SiCl_4 \longrightarrow RSiCl_3 + BrMgCl$

c) $RSiCl_3 + 6\ H_2NR' \longrightarrow RSi(NHR')_3 + 3\ H_2NR',HCl$

Toutes ces réactions sont classiques. Nous ne nous étendrons pas sur leur sujet. Notons cependant que l'alcoyltrichlorosilane est obtenu avec de très bons rendements ($\neq$ 70 %) par addition d'une solution de bromure d'alcoylmagnésium dans du tétrachlorure de silicium, ceci, afin d'opérer en présence d'un excès de $SiCl_4$.

Les alcoyltrichlorosilanes réagissent vigoureusement avec les amines primaires (réaction c). L'addition de l'alcoyltrichlorosilane dans un excès d'amine primaire, doit être modérée.

En raison de la nette tendance à la polycondensation que présentent les monomères du type $RSi(NHR')_3$, il est utile de les fractionner à la température la plus basse possible, c'est à dire sous un vide approprié. Par distillation sous courant d'azote séché, on obtient ces composés aminosiliciés sous forme de liquides incolores.

Les différents monomères préparés ainsi que certaines de leurs propriétés physiques, figurent dans le tableau IX, page 51.

TABLEAU IX

$RSi(NHR')_3$

R	R'	Eb/mm Hg	R^t	n_D^{20}		C %	H %	N %	Si %
C_6H_5	C_2H_5	140-41/13 87-8/0,05	22	1,4929	calc.	60,78	9,75	17,70	11,77
					tr.	60,97	9,72	17,43	11,87
C_6H_5	nC_3H_7	103/0,15	46	1,4941	calc.	64,46	10,46	15,03	10,05
					tr.	64,64	10,37	15,24	10,11
C_6H_5	nC_5H_{11}	149-51/ 0,05	28	1,4859	calc.	69,36	11,36	11,56	7,72
					tr.	69,35	11,04	11,83	7,54
nC_3H_7	C_2H_5	90/12 92-3/15	38	§ 1,4380	calc.	53,14	12,39	20,66	13,81
					tr.	53,22	12,41	20,46	13,64
nC_3H_7	nC_3H_7	120/11 129/15	42	§ 1,4436	calc.	58,71	12,73	17,12	11,44
					tr.	58,67	12,71	17,21	11,56
C_2H_5	C_6H_5	172-74/ 5.10^{-3}	53		calc.	72,03	6,95	12,60	8,42
					tr.	72,11	6,89	12,51	8,36
nC_3H_7	C_6H_5	178-80/ 0,01	67		calc.	72,58	7,25	12,09	8,08
					tr.	72,56	7,21	12,12	8,14
nC_4H_9	C_6H_5	192-96/ 5.10^{-3}	46		calc.	73,08	7,53	11,62	7,77
					tr.	73,12	7,51	11,53	7,83

§ : valeurs données par TANSJO (87)

les rendements sont calculés par rapport à $SiCl_4$.

II.- CONDENSATION THERMIQUE DES MONOMERES

Les monomères décrits page 51 (tableau IX) sont condensés thermiquement en absence de catalyseur. Les travaux connus à ce jour, ne font état que de condensations thermiques effectuées en présence de catalyseurs acides, du type bromure d'ammonium (70)(71).

La technique mise en oeuvre a toujours été la même. Le montage est représenté sur la page 53. Le monomère, fraîchement distillé, et ce, directement dans le bicol de condensation, est chauffé au bain métallique sous courant d'azote séché. L'amine primaire libérée au fur et à mesure que la condensation s'opère, est piégée et identifiée par chromatographie en phase gazeuse (colonne CARBOWAX 20M, traitée à 15 % de KOH). Dans tous les cas, le produit piégé représente l'amine primaire attendue pour plus de 90 %.

Les cyclosilazanes sont purifiés par:

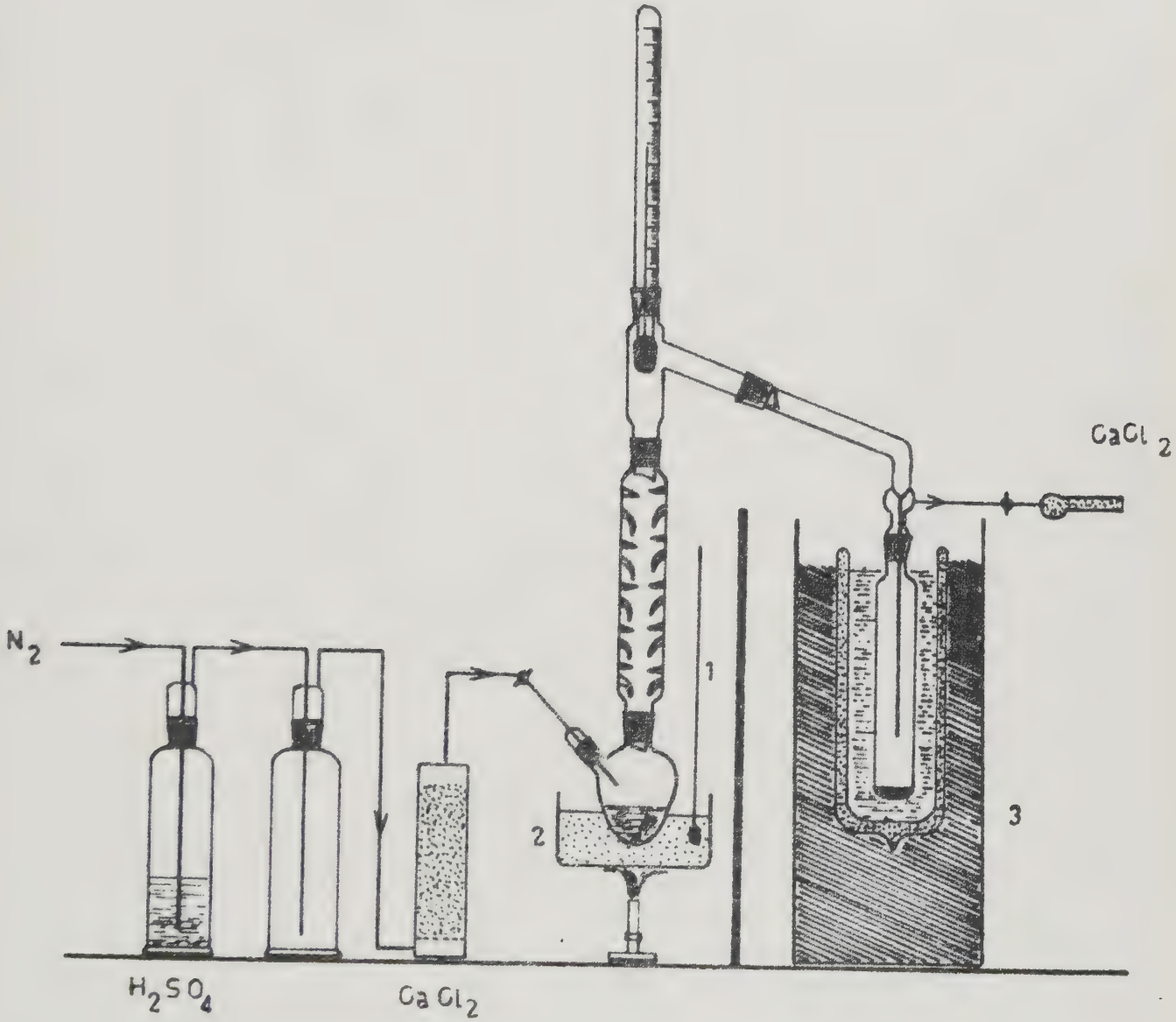
- distillation sous le vide de la trompe à mercure, lorsque R = C_6H_5 et R' = C_2H_5, $_nC_3H_7$

  R = $_nC_3H_7$ et R' = C_2H_5, $_nC_3H_7$

- recristallisation dans un mélange d'éther de pétrole (fraction 35-40°) et de chlorure de méthylène pour les cas où R' = C_6H_5 et R = C_2H_5, $_nC_3H_7$ et $_nC_4H_9$, qui sont à l'état solide à température ambiante.

Les cyclosilazanes du type $(RSiNHR'-NR')_n$ pour n = 2 et 3 ainsi obtenus, ainsi que quelques unes de leurs caractéristiques physiques, figurent dans le tableau X, page 54.

SCHEMA DU MONTAGE DE CONDENSATION THERMIQUE



1 thermomètre "Jumo-Vertex"
2 alliage de WOOD dit "simplifié"
3 refroidissement par mélange (acétone-carboglace)

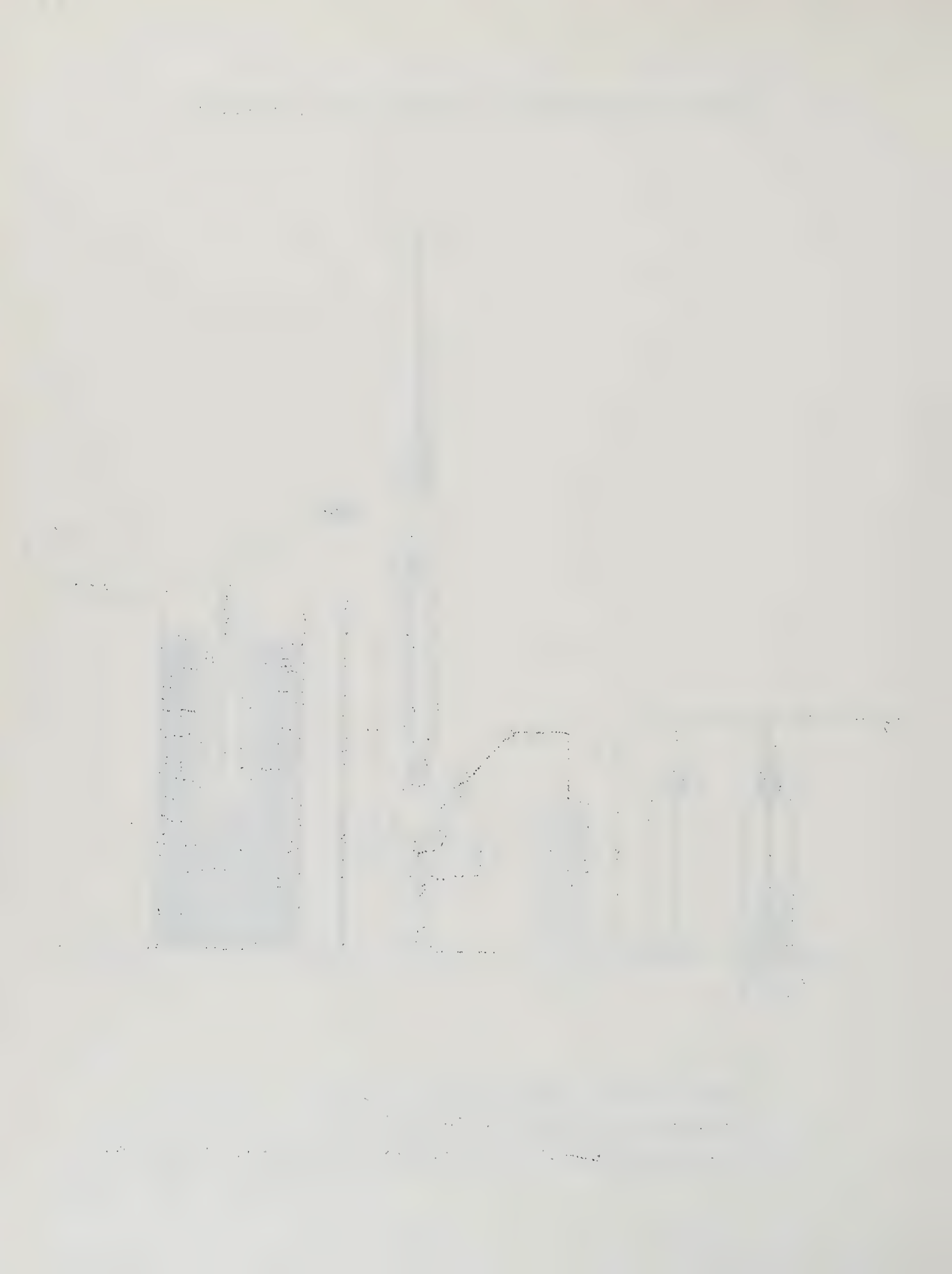


TABLEAU X

$$\left[RSi(\overset{H}{\underset{R'}{}})NR'\right]_n$$

R	R'	Eb/mmHg	R^t	n		Masse molé.	C %	H %	N %	Si %
C_6H_5	C_2H_5	185-90/ 4.10^{-3}	52	3	calc.	520,8	62,45	8,38	14,56	14,60
					tr. §	536	61,93	8,19	13,97	15,04
C_6H_5	nC_3H_7	215-30/ 4.10^{-3}	36	3	calc.	661,2	65,40	9,15	12,71	12,74
					tr. §	650	65,52	9,06	12,94	12,87
C_6H_5	nC_5H_{11}	indis./ 4.10^{-3}	71	3	calc.	829,5	69,50	10,21	10,13	10,16
					tr. §	840	69,34	10,12	10,02	10,28
nC_3H_7	C_2H_5	175-95/ 7.10^{-2}	41	3	calc.	474,9	53,11	11,46	17,69	17,74
					tr. §	481	53,25	11,54	17,49	17,65
nC_3H_7	nC_3H_7	186-90/ 5.10^{-3}	27	3	calc. $	558,6	58,00	11,90	15,03	15,07
					tr. &	558	57,93	11,82	15,15	15,10
C_2H_5	C_6H_5	F=191	70	2	calc. $	480,4	69,95	6,71	11,65	11,68
					tr. &	480	69,89	6,75	11,59	11,72
nC_3H_7	C_6H_5	F=162	70	2	calc. $	508,4	70,82	7,13	11,01	11,04
					tr. &	508	70,86	7,33	11,14	11,11
nC_4H_9	C_6H_5	F=145	70	2	calc. $	536,4	71,59	7,51	10,44	10,46
					tr. &	536	71,48	7,54	10,53	10,52

§ : valeurs moyennes déterminées par cryométrie dans le benzène

$: calculée par rapport à C^{12}, H^1, N^{14} et Si^{28}

& : trouvée par spectrométrie de masse.

PARTIE EXPERIMENTALE

I.- PREPARATION DES MONOMERES

1) Préparation de $C_6H_5Si(N^H_{C_2H_5})_3$

52 g de bromure de phényle fraîchement redistillé (Eb/760 mm Hg = 153°) sont mis en réaction avec 8,1 g de Mg. Le bromure de phénylmagnésium en solution éthérée est ajouté goutte à goutte dans 56 g de tétrachlorure de silicium. Après 3 heures de chauffage sous reflux d'éther, la distillation fournit 27 g (Rdt./$SiCl_4$ = 39 %) de phényltrichlorosilane:

Eb/760 mm Hg = 82-83°

n_D^{20} = 1,5246

Par addition de 36 g d'éthylamine dans $C_6H_5SiCl_3$, on obtient 17,3 g (Rdt./$SiCl_4$ = 22 %; Rdt./$C_6H_5SiCl_3$ = 67 %) de phényl(triéthylamino)silane dont les caractéristiques physiques sont les suivantes:

Eb/0,05 mm Hg = 87-88°; n_D^{20} = 1,4929

Analyse $SiC_{12}H_{23}N_3$: voir tableau IX, page 51.

Masse moléculaire $C_6H_5Si(N^H_{C_2H_5})_3$: calc.: 237,4
tr. : 228 (valeur moyenne déterminée par cryométrie dans le benzène)

2) Préparation de $C_6H_5Si(N^H_{n}C_3H_7)_3$

Le bromure de phénylmagnésium est obtenu comme ci-dessus. A 50 g de $_n$propylamine fraîchement redistillée sur KOH, on ajoute 26 g de $C_6H_5SiCl_3$. Le chlorhydrate formé est séparé de la phase liquide par filtration sous azote séché. La distilla-

tion sous pression réduite fournit 25,9 g (Rdt./$SiCl_4$ = 46 %) de phényl(tri$_n$propylamino)silane, dont les caractéristiques physiques sont les suivantes:

Eb/0,15 mm Hg = 102-103°; n_D^{20} = 1,4941

Analyse $SiC_{15}H_{29}N_3$: voir tableau IX, page 51.

Masse moléculaire $C_6H_5Si(N^H{}_nC_3H_7)_3$: calc.: 279,5
tr. : 285 (valeur moyenne déterminée par cryométrie dans le benzène)

3) Préparation de $C_6H_5Si(N^H{}_nC_5H_{11})_3$

15 g de $_n$amylamine sont ajoutés à 5,9 g de phényltrichlorosilane. La distillation sous pression réduite fournit 3,8 g (Rdt./$SiCl_4$ = 28 %) de phényl(tri$_n$amylamino)-silane, dont les caractéristiques physiques sont les suivantes:

Eb/0,05 mm Hg = 149-151°; n_D^{20} = 1,4859

Analyse $SiC_{21}H_{41}N_3$: voir tableau IX, page 51.

Masse moléculaire $C_6H_5Si(N^H{}_nC_5H_{11})_3$: calc.: 363,6
tr. : 380 (valeur moyenne déterminée par cryométrie dans le benzène)

4) Préparation de $_nC_3H_7Si(N^H{}_{C_2H_5})_3$

A 21,5 g de $_n$propyltrichlorosilane obtenu avec un rendement de 59 % par rapport à $SiCl_4$ par action du bromure de $_n$propylmagnésium sur le tétrachlorure de silicium, on ajoute 41 g d'éthylamine fraîchement redistillée sur de la potasse. La distillation sous pression réduite fournit 15,8 g (Rdt./$SiCl_4$ = 38 %; Rdt./$_nC_3H_7SiCl_3$ = 64 %) de $_n$propyl(triéthylamino)silane, dont les caractéristiques

physiques sont les suivantes:

Eb/15 mm Hg = 92-93°; n_D^{20} = 1,4380

Analyse $SiC_9H_{25}N_3$: voir tableau IX, page 51.

Masse moléculaire $_nC_3H_7Si(N^H_{C_2H_5})_3$: calc.: 203,4
tr. : 209 (valeur moyenne déterminée par cryométrie dans le benzène)

5) Préparation de $_nC_3H_7Si(N^H_{nC_3H_7})_3$

A 33 g de $_n$propyl(trichloro)silane obtenu comme ci-dessus, on ajoute 88 g de $_n$propylamine fraîchement redistillée sur de la potasse. Après chauffage sous reflux d'éther et séparation du chlorhydrate formé, de la phase liquide, la distillation sous pression réduite fournit 31,6 g (Rdt./$SiCl_4$ = 42 %; Rdt./$_nC_3H_7SiCl_3$ = 72 %), de $_n$propyl-(tri$_n$propylamino)silane, dont les caractéristiques physiques sont les suivantes:

Eb/15 mm Hg = 129°; n_D^{20} = 1,4436

Analyse $_nC_3H_7Si(N^H_{nC_3H_7})_3$: voir tableau IX, page 51

Masse moléculaire $_nC_3H_7Si(N^H_{nC_3H_7})_3$: calc.: 245,5
tr. 254 (valeur moyenne déterminée par cryométrie dans le benzène)

6) Préparation de $C_2H_5Si(N^H_{C_6H_5})_3$

Un bromure d'éthylmagnésium, obtenu à partir de 12 g de magnésium est ajouté à 97 g de tétrachlorure de silicium. Après 2 heures de chauffage sous reflux d'éther,

la distillation fournit 64 g d'éthyl(trichloro)silane, (Rdt./$SiCl_4$ = 68 %), dont les caractéristiques physiques sont les suivantes:

Eb/760 mm Hg = 101°; n_D^{20} = 1,4255

45,7 g de $C_2H_5SiCl_3$ sont mis en réaction avec 160 g d'aniline fraîchement redistillée sur de la potasse. Après séparation du chlorhydrate de la phase liquide, la distillation sous le vide de la trompe à mercure fournit 48 g, (Rdt./$SiCl_4$ = 53 %) d'éthyl(triphénylamino)silane, dont les caractéristiques physiques sont les suivantes:

Eb/5.10^{-3} mm Hg = 172-174°

Analyse $SiC_{20}H_{23}N_3$: voir tableau IX, page 51.

Masse moléculaire $C_2H_5Si(N^H_{C_6H_5})_3$: calc.: 333,5
tr. : 350 (valeur moyenne déterminée par cryométrie dans le benzène)

7) Préparation de $_nC_3H_7Si(N^H_{C_6H_5})_3$

Le bromure de $_n$propylmagnésium est obtenu de la même façon que ci-dessus. 14 g de $_n$propyl(trichloro)silane sont mis en réaction avec 48 g d'aniline fraîchement redistillée sur de la potasse. Après 3 heures de chauffage sous reflux d'éther, la distillation sous pression réduite fournit $_nC_3H_7Si(N^H_{C_6H_5})_3$ avec un rendement de 67 % par rapport à $SiCl_4$. Les caractéristiques physiques sont les suivantes:

Eb/0,01 mm Hg = 173-180°

Analyse $SiC_{21}H_{25}N_3$: voir tableau IX, page 51.

Masse moléculaire $_{n}C_3H_7Si(N^{H}C_6H_5)_3$: calc.: 347,5
tr. : 340 (valeur moyenne déterminée par cryométrie dans le benzène)

8) Préparation de $_{n}C_4H_9Si(N^{H}C_6H_5)_3$

56 g (0,34 mole) de $_{n}$butyl(trichloro)silane obtenu comme ci-dessus sont mis en réaction avec 190 g d'aniline fraîchement redistillée sur de la potasse. Après séparation du chlorhydrate de la phase liquide, la distillation sous pression réduite fournit 61,4 g (Rdt./$SiCl_4$ = 46 %) de $_{n}$butyl(triphénylamino)silane, dont les caractéristiques physiques sont les suivantes:

Eb/5.10^{-3} mm Hg = 192-196°

Analyse $SiC_{22}H_{27}N_3$: voir tableau IX, page 51.

Masse moléculaire $_{n}C_4H_9Si(N^{H}C_6H_5)_3$: calc.: 361,6
tr. : 383 (valeur moyenne déterminée par cryométrie dans le benzène)

-----oCo-----

II.- CONDENSATION THERMIQUE

Les cyclosilazanes sont obtenus dans le montage représenté page 53.

Les conditions expérimentales pour toutes les condensations thermiques sont groupées dans le tableau XI, page 61.

Dans cette 2° partie nous avons obtenu et décrit un certain nombre de cyclodisilazanes et de cyclotrisilazanes. Nous nous proposons maintenant d'en faire l'étude spectroscopique.

Nous verrons successivement les études suivantes:

1) spectroscopie I.R.
2) spectrométrie de masse,
3) résonance magnétique nucléaire,
4) éléments de thermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle.

TABLEAU XI

MONOMERES	X	T_1-T_2	θ	Y	$(RSiNHR'-NR')_n$ Eb/mm Hg : Rt	Masse mol. calc.	Masse mol. tr	n
$C_6H_5Si(N^HC_2H_5)_3$	5,4	210-280	24	1,1	185-190/ 4.10^{-3} : 52	520,8	& 536	3
$C_6H_5Si(N^H{}_nC_3H_7)_3$	6,9	320-380	16	1,5	215-230/ 4.10^{-3} : 36	661,2	& 650	3
$C_6H_5Si(N^H{}_nC_5H_{11})_3$	2,6	350-390	8	1,2	indist./ 5.10^{-3} : 71	829,5	& 840	3
$nC_3H_7Si(N^HC_2H_5)_3$	6,0	200-250	28	1,3	175-190/ 7.10^{-2} : 41	474,9	& 481	3
$nC_3H_7Si(N^H{}_nC_3H_7)_3$	10,8	230-290	22	2,6	186-190/ 5.10^{-3} : 27	559,1 : $558,6	& 554 : § 558	3
$C_2H_5Si(N^HC_6H_5)_3$	23,6	350-380	26	6,7	F = 191 ≃ 70	$ 480,4	§ 480	2
$nC_3H_7Si(N^HC_6H_5)_3$	20,9	340-380	12	5,3	F = 162 ≃ 70	$ 508,4	§ 508	2
$nC_4H_9Si(N^HC_6H_5)_3$	8,0	360	12	1,4	F = 145 ≃ 70	$ 536,4	§ 536	2

X = quantité de monomère condensé;

T_1-T_2 = gradiant de température de condensation;

θ = durée de la condensation thermique;

Y = quantité d'amine primaire piégée;

& = valeur moyenne déterminée par cryométrie dans le benzène;

$ = calculée par rapport à C^{12}, H^1, N^{14} et Si^{28};

§ = déterminée par spectrométrie de masse;

Les rendements, exprimés en %, sont calculés par rapport au monomère.

I.- SPECTROSCOPIE I.R.

Un grand nombre de travaux, traitant par spectroscopie I.R. de l'étude de composés à liaisons Si-C, Si-H et Si-O ont été publiés. Par contre, en 1960, on ne compte que deux publications relatives à l'étude de la liaison Si-N (71)(88).

Depuis, un certain nombre de travaux ont été publiés. Il n'en demeure pas moins que les attributions de bandes doivent être prises en considération avec prudence, car elles ne sont pas toujours concordantes. Ainsi, on peut trouver deux fréquences différentes pour la même vibration dans l'hexaméthylcyclodisilazane:

ν_{as}Si(NSi) = 860 cm^{-1} (52)
ν_{as}Si(NSi) = 912 cm^{-1} (50)

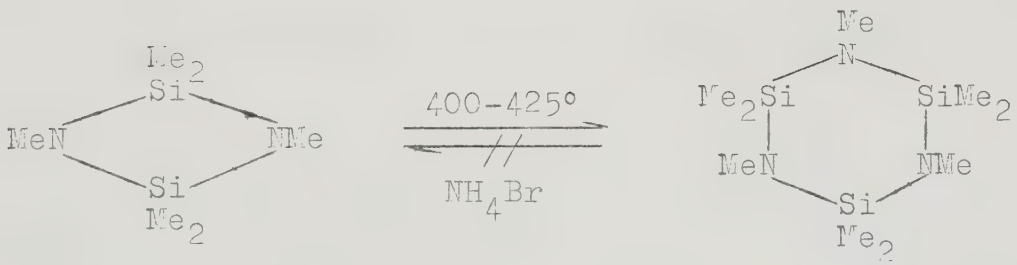
Nous nous intéressons tout particulièrement à cette liaison Si(NSi), puisque caractéristique du squelette des cyclosilazanes. D'après les travaux parus à ce jour, on peut admettre que la vibration de valence asymétrique de la liaison Si-N dans un enchaînement Si-N-Si cyclique, évolue dans un domaine de fréquences allant de 880 à 980 cm^{-1}, des cyclodisilazanes aux cyclotétrasilazanes, en passant par les cyclotrisilazanes. La fréquence est d'autant plus élevée dans chacune des trois catégories de composés cycliques pour les composés N-substitués que pour les composés N-non substitués.

Ainsi, suivant la nature du groupement X, on relève les valeurs suivantes pour la vibration de valence asymétrique de la liaison Si(NSi) dans des composés du type $(Me_2Si\text{-}NX)_2$:

X	Me	Et	^{n}Bu	$^{n}C_6H_{11}$	C_6H_5
ν_{as}Si(NSi) cm^{-1}	912	955	923	953	963

Le déplacement, suivant la nature du substituant de l'atome d'azote, vers les plus grandes fréquences, traduit un renforcement de la liaison Si(NSi) par intensification de la liaison $d_{\pi}-p_{\pi}$ caractéristique de la chimie des composés organiques du silicium. Ceci est confirmé par une amélioration de la stabilité thermique, la réactivité chimique, quant à elle, diminue.

Dans le même ordre d'idées, le fait que la vibration de valence asymétrique de la liaison Si(NSi) soit plus élevée dans le nonaméthylcyclotrisilazane (940 cm^{-1}) que dans l'hexaméthylcyclodisilazane (912 cm^{-1}), traduit le fait que la liaison Si-N est plus faible dans le cyclodisilazane que dans le cyclotrisilazane. Il n'est plus étonnant dès lors, que l'on puisse passer du cycle à deux enchaînements Si-N au cyclotrisilazane qui constitue un système plus stable, par un traitement thermique ou catalytique approprié (51) (52)(95).



Par contre, la contraction de cycle (réaction ci-dessus évoluant de droite à gauche) ne serait pas possible d'après FINK (83).

Comme nous l'avons déjà mentionné ci-dessus, c'est surtout le substituant de l'atome d'azote qui conditionne le déplacement des fréquences d'absorption de la vibration de valence asymétrique de la liaison Si(NSi). Ainsi, pour des cyclotrisilazanes du type $(R_1R_2Si\text{-}NH)_n$, ANDRIANOV et KOTRELEV (89) n'observent pratiquement pas de variation de la fréquence pour des groupements R_1 et R_2 différents. Les nombres d'onde sont consignés dans le tableau XII.

TABLEAU XII

$(R_1R_2Si\text{-}NH)_n$

R_1	R_2	ν_{as}Si(NSi) cm^{-1}	
		n = 3	n = 4
CH_3	CH_3	928	939
CH_3	C_2H_5	926	940
CH_3	C_4H_9	930	940
CH_3	C_6H_{13}	930	
CH_3	C_9H_{19}	930	

Il y a lieu de remarquer que le tableau XII rend compte également de l'augmentation des fréquences d'absorption de la vibration de valence asymétrique de la liaison Si(NSi) lorsque l'on passe du cyclotrisilazane au cyclotétrasilazane. On constate que pour des composés du type $(R_1R_2Si\text{-}NH)_n$, cette augmentation est de l'ordre de 10 cm^{-1} lorsque la valeur de "n" passe de 3 à 4.

En fait, des travaux publiés à ce jour, il se dégage une évolution de la bande d'absorption de la vibration de valence asymétrique de la liaison Si(NSi), d'un monomère au cyclotétrasilazane, en passant par les dimères linéaires, tout en tenant compte des divers substituants des atomes d'azote.

1) ν_sSi(NSi): il y a moins d'informations au sujet de la vibration de valence symétrique de la liaison Si-N. Son domaine de fréquences de vibration se situe aux environs de 620 cm^{-1}. Nous donnons à titre d'exemple, quelques fréquences d'absorption dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII

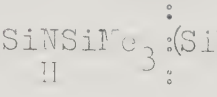
COMPOSES	$_s$SiNSi	REFERENCES
$Me_3Si-\underset{H}{N}-SiMe_3$	566 (M)	(11)
$N(SiMe_3)_3$	620 (M)	(42)
$(Me_2Si-NH)_3$	620 (M)	(14)

2) ν_{as}Si(NSi): l'évolution des fréquences d'absorption serait la suivante:

a) silazanes linéaires.....870-900 cm^{-1}
b) cyclodisilazanes. .....900-960 cm^{-1}
c) cyclotrisilazanes.....920-960 cm^{-1}
d) cyclotétrasilazanes.....930-980 cm^{-1}

Dans le tableau ci-dessous (TABLEAU XIV), nous donnons un certain nombre d'assignations de bandes d'absorption dans quelques composés à liaison Si-N-Si.

TABLEAU XIV

COMPOSES → (Réf.) / ASSIGN.	$N(SiMe_3)_3$ (42)	$Me_3SiNSiMe_3$ H (11)	$(SiMe_2NMe)_3$ (24)	$(Me_2SiNH)_3$ (14)	 R=Me H (91)
ν NH		3375 M		3399 M	3410
ν_{as} CH	2957 M	2957 F	2950 M	2950 F	
ν_{s} CH	2898	2895	2870 M	2895	
δ NH		1500 f			
δ_{as} CH_3(Si)	1430 f 1405 f	1400	1470 f 1400 f	1436 F 1404 F	
δ_{s} CH_3(Si)	1377 1292 1264 1249		1250 F	1249 F	
γ NH				1159 F	1156
δ NC			1190 M		
ρ CH_3N			1055 F		
ν_{as} Si(NSi)	916	934	930	928	930
ρ CH_3(Si)	844 820 753	888 F 848 F 840 F 830 F	845 f 810 F	863 M 812 F	
ν_{as} SiC	675	685	774 F	788 F	
ν_{s} SiC	655		657 f	677 f	
ν_{s} Si(NSi)		656 M		620 F	

ν = vibration de valence (stretching); γ = balancement (wagging);
δ = cisaillement (bending); ρ = déformation dans le plan (rocking).

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nos spectres ont été enregistrés sur un spectrophotomètre BECKMANN IR-10, en pastille KBr pour les produits qui sont des solides à température ambiante, en film sur cellule à Nujol pour les produits liquides à température ambiante.

Les bandes d'absorption de fréquences 2849,9 cm^{-1}, 1601,0, 1027,7 et 906,5 cm^{-1} du polystyrène nous ont servi de références.

1) $(RSiNHR'-NR')_2$ où $R'=C_6H_5$ et $R=C_2H_5$, $_nC_3H_7$ et $_nC_4H_9$.

Les trois cyclodisilazanes que nous avons préparés et décrits, présentent une structure analogue, et l'on passe de l'un à l'autre (du point de vue de la formule développée) par augmentation d'une unité de la chaîne carbonée du groupement alcoyle porté par chacun des atomes de silicium. Le fait que les spectres I.R. de ces trois composés soient comparables ne doit pas surprendre. La fréquence de la vibration de valence asymétrique de la liaison Si(NSi) ne subit pratiquement aucune variation, ce qui confirme les résultats de ANDRIANOV et KOTRELEV (89), à savoir que c'est le groupement porté par l'atome d'azote faisant partie du cycle qui influence la fréquence de vibration de valence asymétrique de la liaison Si(NSi).

Nous observons les résultats ci-dessous:

$(RSiNHR'-NR')_2$

R	R'	ν_{as} Si(NSi) cm^{-1}
C_2H_5	C_6H_5	917 F
$_nC_3H_7$	C_6H_5	917 F
$_nC_4H_9$	C_6H_5	919 F

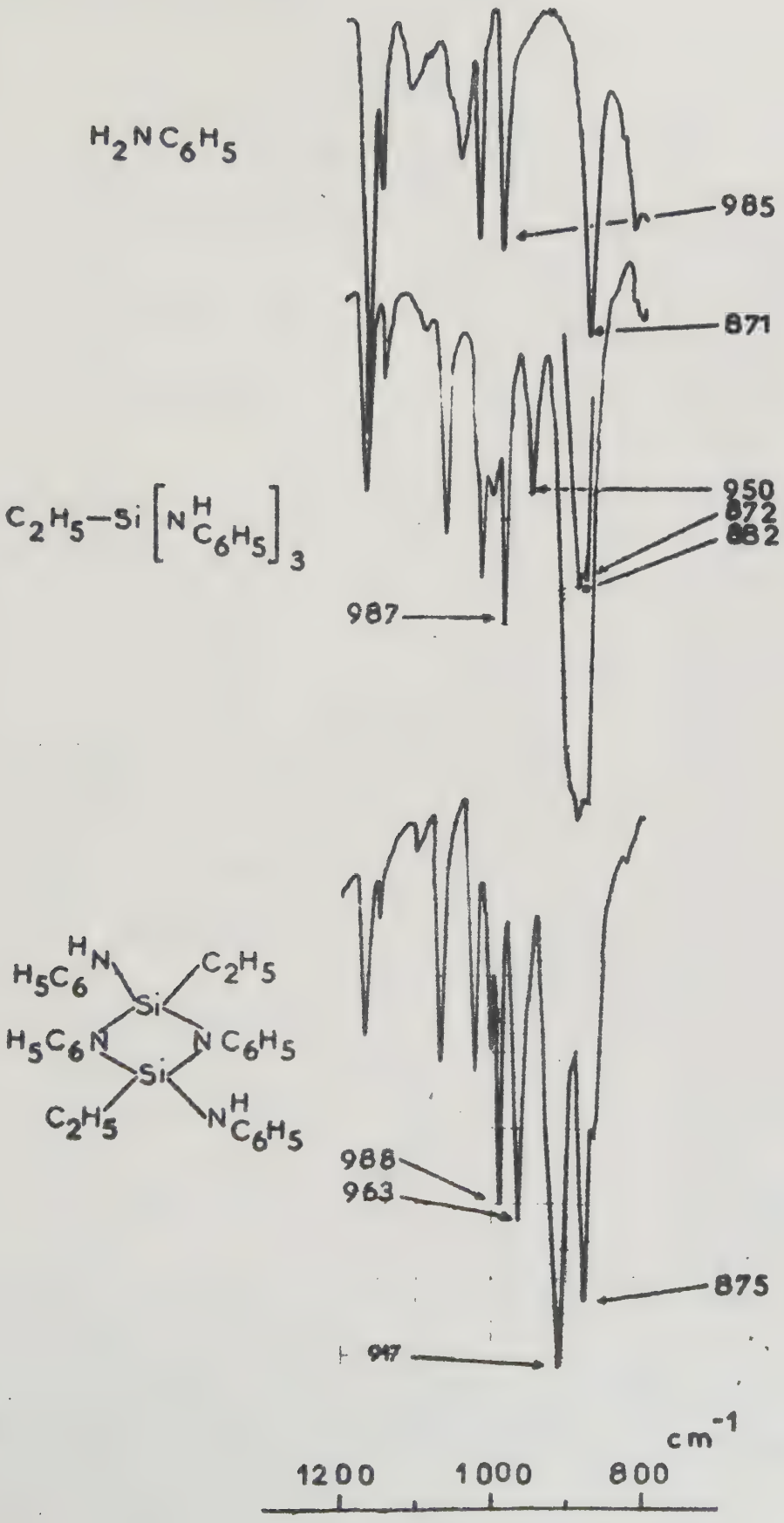
Page 69, nous représentons la région allant de 800 à 1200 cm^{-1} des spectres I.R. de l'aniline, du monomère $C_2H_5Si(N^H_{C_6H_5})_3$ et du cyclodisilazane correspondant, appelé d'après la nomenclature officielle: 1,3-diéthyl-2,4-diphényl-1,3-di(N-phénylamino)cyclodisilazane.

Dans le spectre de l'aniline, nous n'observons aucune bande d'absorption dans la région 871-985 cm^{-1}. Dans celui du monomère, entre 882 et 987 cm^{-1}, apparait une seule bande d'absorption à 950 cm^{-1}, bande que nous n'avons pas pu indexer. Dans le spectre du cyclodisilazane, cette même bande se retrouve à 967 cm^{-1}, et doit par conséquent être attribuée à la vibration d'une liaison présente à la fois dans le monomère et le dimère cyclique. Il y a apparition d'autre part, d'une bande d'absorption très intense à 917 cm^{-1} due à la vibration de valence asymétrique de la liaison Si(NSi).

Il est à remarquer que la bande d'absorption à 917 cm^{-1} présente un épaulement à 930 cm^{-1}. Cet épaulement pourrait suggérer la présence dans notre échantillon d'une impureté qui serait le cyclotrisilazane correspondant. En effet, la fréquence 930 cm^{-1}, se situe dans le domaine des fréquences d'absorption de la liaison Si-N dans les cyclotrisilazanes. A notre avis, cette hypothèse est à rejeter pour deux raisons:

1) parce que le spectre de masse de notre échantillon de cyclodisilazane est rigoureusement vierge même sur la gamme la plus sensible, après le pic de l'ion moléculaire du cyclodisilazane.

2) parce que cette fréquence (930 cm^{-1}) nous semble trop faible pour un cyclotrisilazane, compte tenu du fait que les atomes d'azote portent des groupements phényles.
(Cf. FINK (50))


$H_2NC_6H_5$
985
871
$C_2H_5-Si\left[N\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right]_3$
950
872
882
987
988
963
875
947
cm⁻¹
1200
1000
800

Dans le tableau ci-dessous (TABLEAU XV), nous proposons un certain nombre d'assignations de bandes d'absorption, dans nos trois cyclodisilazanes.

TABLEAU XV

$[RSi(N^{H}_{R'})NR']_2$

	R = C_2H_5 ; R' = C_6H_5	R = nC_3H_7 ; R' = C_6H_5	R = nC_4H_9 ; R' = C_6H_5
ν NH	3410 M	3410 M	3405 M
ν =CH aromatique	3075 M	3075 f	3075 f
	3025 M	3030 f	3030 f
	3015 M	3020 f	3020 f
ν_{as} CH_3	2955 M	2963 M	2960 M
ν_{as} CH_2	2935 M	2930 M	2930 M
ν_{s} CH_2	2910 M	2875 f	2880 f
ν_{s} CH_3	2875 M	2855 M	2855 f
ν (C=C)	1596 TF	1595 TF	1596 TF
	1493 TF	1493 TF	1493 TF
	1481 TF	1483 TF	1483 TF
δ_{as} CH_3	1465 M	1469 F	1467 M
δ_{s} CH_2	1453 M	1449 M	1451 M
δ_{s} CH_3	1335 f	1336 M	1333 f
ν NC aromatique	1289 TF	1284 TF	1288 TF
γ NH	1173 f	1174 M	1176 M
β CH aromatique	1151 f	1149 f	1155 f
	1066 M	1069 M	1069 M
	1026 M	1025 F	1028 M
γ =CH aromatique	994 F	996 F	997 F
ν_{as} Si(NSi)	917 TF	917 TF	919 TF
ν =CH aromatique	882 TF	883 TF	884 TF
ρ SiC	778 M	772 e	771 M
δ =CH aromatique	746 F	751 TF	749 F
	694 F	689 TF	693 F
ν_{as} SiC	686 F	676 e	674 M

TF = très forte (70-100 % de transmission); F = forte (50-70 % de transmission); M = moyenne (10-50 % de transmission); f = faible (1-10 % de transmission); e = épaulement.

2) $(RSiNHR'-NR')_3$ où R=C_6H_5 et R'=C_2H_5, $_nC_3H_7$ et $_nC_5H_{11}$.

R= $_nC_3H_7$ et R'=C_2H_5 et $_nC_3H_7$.

Compte tenu du fait que plus R' est lourd et plus la fréquence d'absorption de la vibration de valence asymétrique de la liaison Si(NSi) est grande, nos résultats sont cohérents. La fréquence 932 cm^{-1} cependant nous pararaît faible, dans le cas où R = C_6H_5 et R' = $_nC_5H_{11}$.

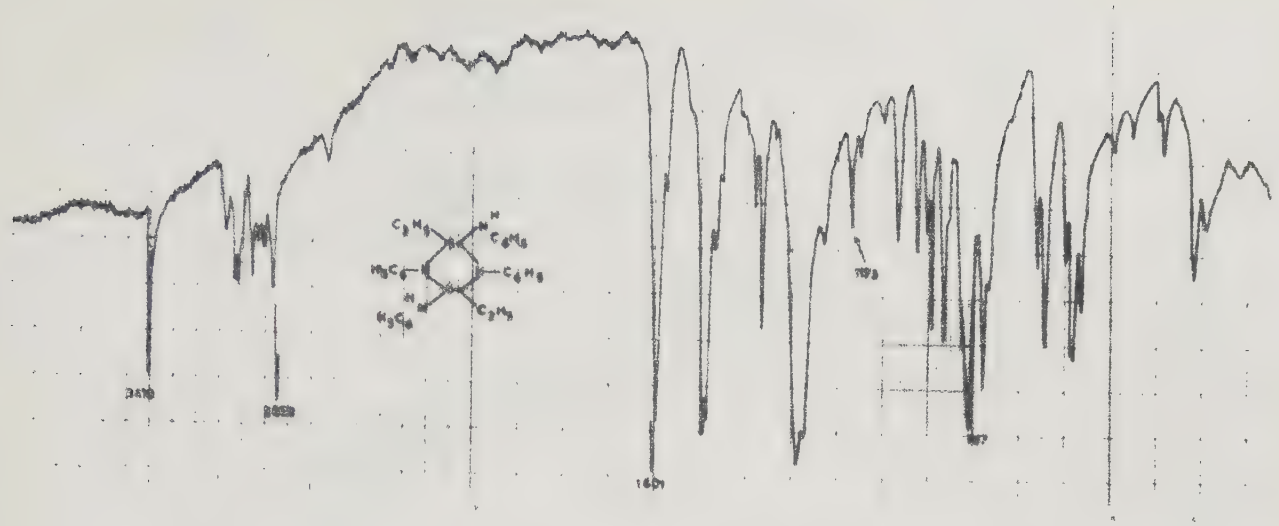
Les nombres d'onde sont consignés dans le tableau XVI.

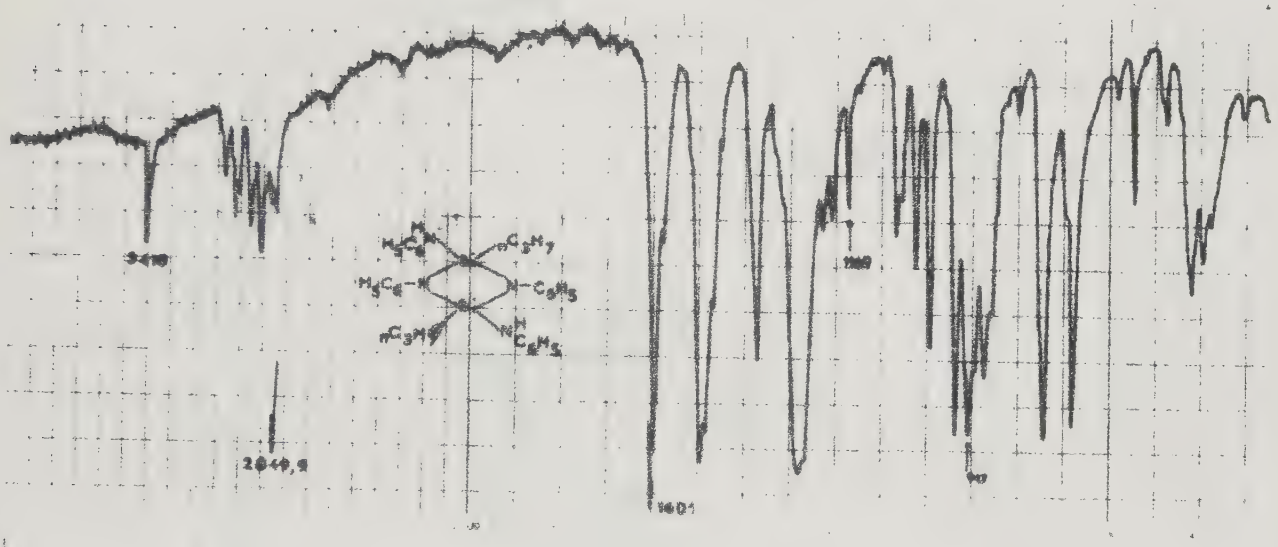
TABLEAU XVI

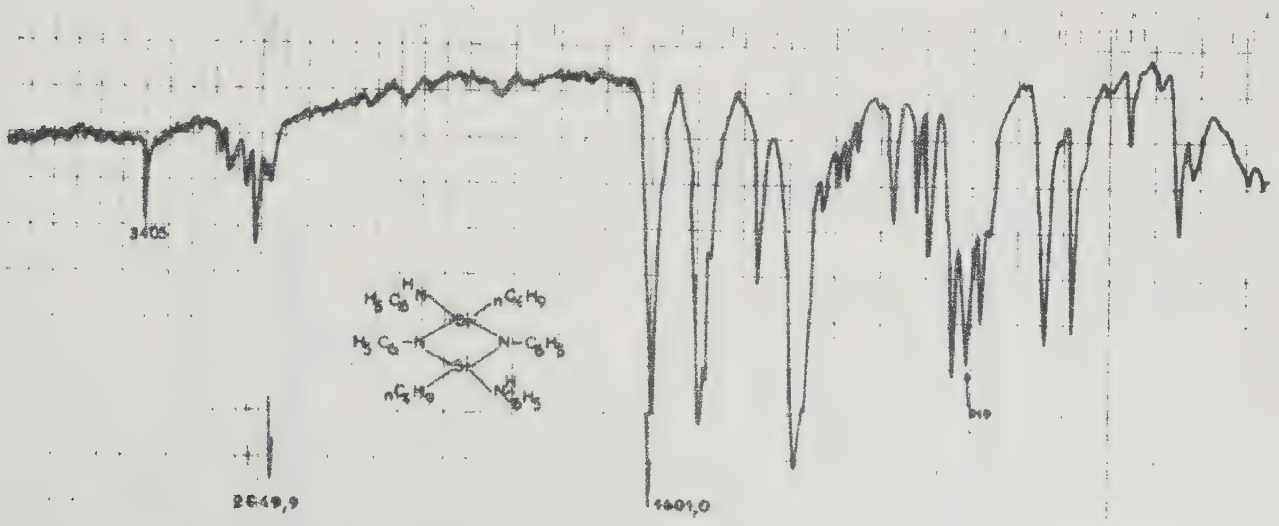
COMPOSES	ν_{as} Si(NSi) cm^{-1}	NH cm^{-1}	
		ν	γ
$[C_6H_5Si(N^H_{C_2H_5})NC_2H_5]_3$	941	3390	1170
$[C_6H_5Si(N^H_{\ nC_3H_7})N_nC_3H_7]_3$	953	3420	1156
$[C_6H_5Si(N^H_{R'})NR']_3$ R'=$_nC_5H_{11}$	929	3390	1155
$[_nC_3H_7Si(N^H_{C_2H_5})NC_2H_5]_3$	932	3350	1158
$[_nC_3H_7Si(N^H_{\ nC_3H_7})N_nC_3H_7]_3$	943	3430	1145

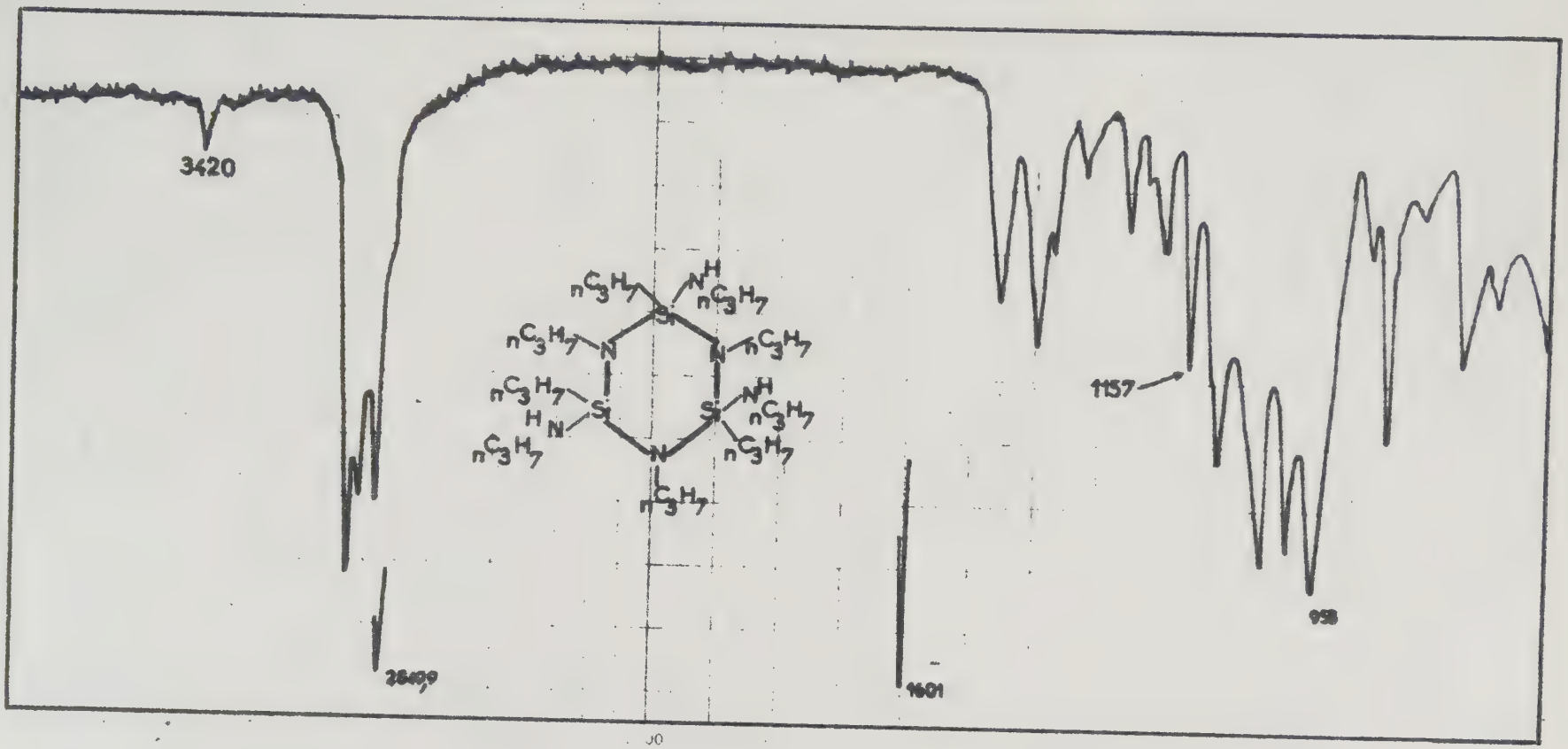
Page 72, nous présentons les spectres I.R. des trois cyclodisilazanes.

Page 73, nous présentons le spectre I.R. du 1,2,3,4,5,6-hexa$_n$propyl-1,3,5-tri(N-$_n$propylamino)cyclotrisilazane.


3410
2922
1601
1493


3410
2849,9
1601
1460


3405
2849,9
1601,0



SPECTRE I.R. DU

1,2,3,4,5,6-hexa$_n$propyl-1,3,5-tri(N-$_n$propylamino)cyclotrisilazane

II.- SPECTROMETRIE DE MASSE

L'intérêt de la spectrométrie de masse pour l'étude des structures en chimie organique provient du fait que la fragmentation s'opère en fonction de la nature même du composé étudié. En effet, la présence de tel groupement fonctionnel ou de telle caractéristique structurale orientera le mode de fragmentation. Ainsi, par l'étude d'un diagramme d'abondances relatives, par corrélation avec les différents fragments de molécule ou même d'éléments de recombinaison, on peut conclure quant à la structure du composé étudié.

Il faut préciser cependant, qu'il est nécessaire de travailler en haute résolution et d'opérer en présence d'éléments marqués, si on veut donner un mode de fragmentation complet.

La formation de produits de fragmentation ne peut être envisagée à priori. Il ne faut pas oublier, par exemple, que les réactions de recombinaison se font dans le spectromètre de masse en phase extrêmement diluée. Aussi, les réactions intermoléculaires, qui en chimie jouent souvent un rôle prédominant, sont ici quasiment inexistantes.

L'organicien s'intéresse essentiellement aux corrélations qui peuvent exister entre la structure et le spectre de masse d'un composé organique. Dans ce domaine, les premiers éléments ont été apportés par McLAFFERTY (92).

McLAFFERTY s'est aperçu qu'un produit de fragmentation était favorisé par rapport à un autre, lorsque la charge positive du fragment pouvait être stabilisée par effet inductif ou mésomère.

Ainsi, tout comme $PhCH_2$- est plus enclin à former un cation que C_6H_5-, dans le spectre de masse des deux chlorures

de benzoïle et monochlorobenzène, le pic correspondant à la perte d'un atome de chlore sera bien plus abondant dans le spectre du chlorure de benzoïle que dans celui du monochlorobenzène. Comme il est possible, dans certains cas, d'évaluer la stabilité des cations susceptibles de se former, il est corrélativement possible de prévoir l'allure du spectre de masse d'un composé.

Les publications qui concernent l'étude de composés organosiliciés par spectrométrie de masse sont peu nombreuses. Certains silazanes linéaires comme l'hexaméthyldisilazane ont été étudiés (93). C'est en 1967 que le premier travail portant sur quelques cyclosilazanes a été publié (94).

SILBIGER, LIFSHITZ, FUCHS et MANDELBAUM (94) étudient l'hexaméthylcyclotrisilazane et l'octaméthylcyclotétrasilazane. Pour l'hexaméthylcyclotrisilazane, en enregistrant le spectre à 70 eV, ces auteurs observent des pics de masse qui correspondent à la perte de groupements CH_3 , le pic correspondant à $(M - CH_3)^+$, M représentant la molécule entière, constitue le pic le plus abondant.

Il est intéressant de noter que ces mêmes auteurs constatent l'élimination de molécules stables telles que CH_4 et NH_3, tant dans le cas de l'hexaméthylcyclotrisilazane que dans celui de l'octaméthylcyclotétrasilazane.

Nous n'avons pas la prétention de décrire un mode de fragmentation complet de nos cyclosilazanes. Initialement, il est vrai, nos spectres ont été enregistrés à la seule fin de déterminer avec précision la masse moléculaire de nos composés organosiliciés. Il est évident que les diagrammes d'abondances relatives pourront servir à l'identification, le même produit donnant dans les mêmes conditions expérimentales, le même diagramme.

Pour les pics de masse les plus importants, nous proposerons des structures plausibles, certaines d'entre elles étant vérifiées par des transitions métastables. Nous insistons cependant sur le fait qu'une description plus élaborée du mode de fragmentation nécessiterait un travail en haute résolution avec utilisation d'éléments marqués.

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Nos spectres ont été enregistrés sur un spectromètre de masse THOMSON-HOUSTON THN 208 à double focalisation, type MATTAUCH-HERZOG.

Les conditions expérimentales essentielles sont les suivantes:

- courant d'électrons: 150 µ A
- tension des électrons: 70 V
- tension d'accélération: 8 KV
- température de la source 220°

L'introduction de l'échantillon est directe.

Nos spectres sont présentés sous forme de tableaux d'abondances relatives en % par rapport à la sommation de tous les pics à partir de la masse 40.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

1) 1,3-diéthyl-2,4-diphényl-1,3-di(N-phénylamino)-cyclodisilazane.

(voir tableau d'abondances relatives, page 78)

480 pic de l'ion moléculaire.
le pic isotopique à la masse 481 représente 1,02 % du pic de masse 480, ce qui est en bon accord avec la valeur calculée: 1,06 %. Ceci confirme que la molécule ne renferme que 2 atomes de silicium.

451 pic correspondant à la perte d'un groupement éthyle. vérifiée par pic métastable; voir tableau XVII, page 83

388 pic correspondant à la perte d'un groupement NHC_6H_5.
Il s'agirait alors de l'ion $(M - N^{H}_{C_6H_5})^+$

359 peut correspondre à l'ion $(451 - N^{H}_{C_6H_5})^+$

la transition métastable est observée; voir tableau XVI page 83

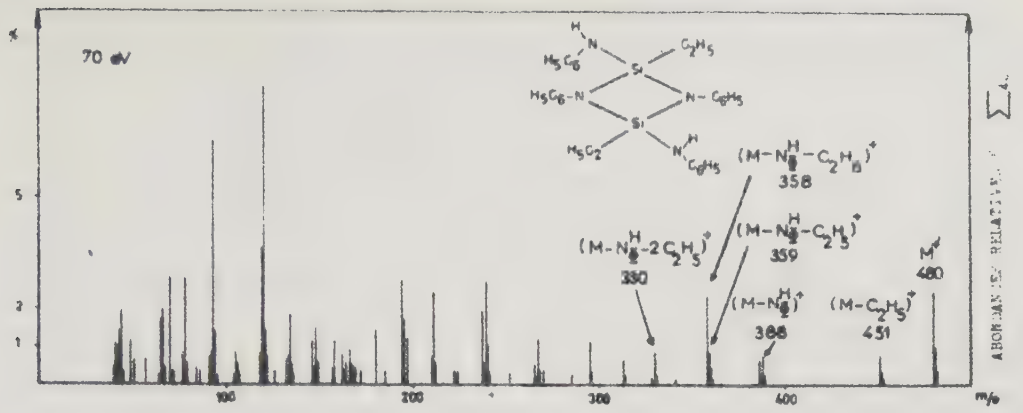
358 cet ion doit être considéré quantitativement comme (359 - 1). Il serait cependant hasardeux d'affirmer que ce pic de masse correspond à l'ion $(451 - H_2NC_6H_5)^+$

bien que MANDELBAUM (94) ait constaté le départ d'amine. Ceci nécessite des réarrangements complexes qu'il faudrait d'abord prouver.
Remarquons que le pic de masse 359 ne peut être considéré comme pic isotopique (358 + 1), celui-ci étant plus important que la contribution isotopique calculée.

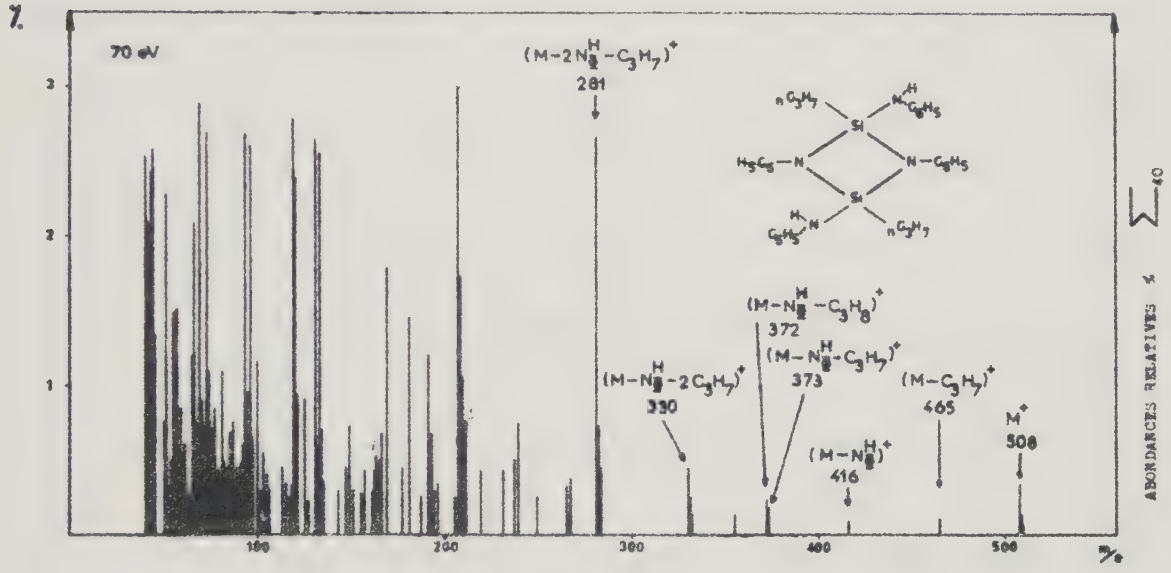
330 pic de masse correspondant à l'ion $(359 - C_2H_5)^+$

vérifiée par transition métastable; voir tableau XVII, page 83

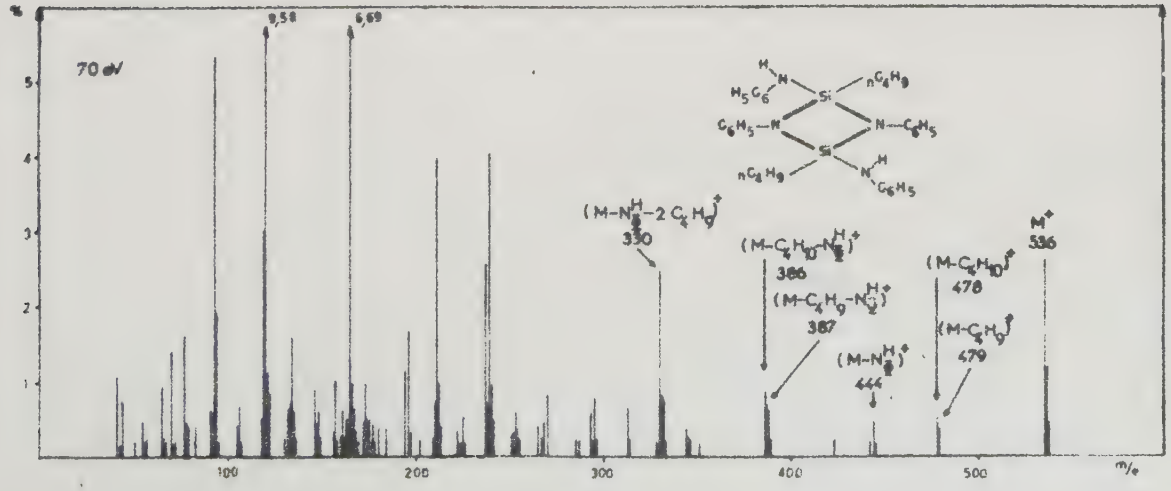
SPECTRE DE MASSE DU 1,3-diéthyl-2,4-diphényl-1,3-di(N-phénylamino)cyclodisilazane



SPECTRE DE MASSE DU 1,3-di $_n$propyl-2,4-diphényl-1,3-di(N-phénylamino)cyclodisilazane



SPECTRE DE MASSE DU 1,3- di $_n$ butyl - 2,4 - diphényl - 1,3 - di(N-phénylamino) cyclodisilazane



2) 1,3-di$_n$propyl-2,4-diphényl-1,3-di(N-phénylamino)-cyclodisilazane.

(voir diagramme d'abondances relatives, page 78)

508 pic de masse de l'ion moléculaire M^+

465 pic de masse traduisant la perte d'un groupement $_nC_3H_7$.
(vérifiée par transition métastable; voir tableau XVII, page 83)

416 pic de masse pouvant correspondre à l'ion $(M - N^H_{C_6H_5})^+$

373 pic de masse correspondant à l'ion $(465 - N^H_{C_6H_5})^+$
(vérifiée par transition métastable; voir tableau XVII, page 83)

330 pic de masse correspondant à l'ion $(373 - {}_nC_3H_7)^+$
(vérifiée par transition métastable; voir tableau XVII, page 83)

281 ce pic de masse peut correspondre à l'ion $(373 - N^H_{C_6H_5})^+$

Le pic très important, de masse 207 n'a pas pu être identifié, maigré l'utilisation de tables mathématiques. Il doit correspondre à une fragmentation ou a un réarrangement complexe.

3) 1,3-di$_n$butyl-2,4-diphényl-1,3-di(N-phénylamino)-cyclodisilazane.

(voir diagramme d'abondances relatives, page 78)

536 pic de masse de l'ion moléculaire

479 pic de masse traduisant la perte d'un groupement $_nC_4H_9$
(vérifiée par transition métastable; voir tableau XVII.

478 pic de masse pouvant correspondre à la perte d'une molécule de butane normal. Notons que le pic de masse 479 ne peut être considéré comme pic isotopique (478 + 1) étant donné qu'il est plus important que la contribution isotopique.

444 pic de masse pouvant correspondre à l'ion $(M - N^{H}_{C_6H_5})^+$

387 pic de masse correspondant à l'ion $(444 - {}_nC_4H_9)^+$ vérifiée par transition métastable; voir tableau XVII, page 83.

386 pic pouvant traduire la perte d'une molécule de ${}_nC_4H_{10}$; Il correspondrait à l'ion $(444 - C_4H_{10})^+$

330 pic de masse correspondant à l'ion $(387 - {}_nC_4H_9)^+$ vérifiée par transition métastable; voir tableau XVII, page 83.

L'analogie structurale de nos trois cyclodisilazanes apparaît également dans cette étude par spectrométrie de masse Nous retrouvons en effet dans nos trois spectres, des fragment similaires. La dégradation doit se faire suivant un schéma qui est probablement le même, dans les trois cas.

Ainsi, nous observons dans les trois spectres de masse des cyclodisilazanes, les pics qui correspondent aux ions suivants:

$(M - R)^+$ où $M = (RSiNHR'-NR')_2$

$(M - NHR')^+$

$(M - R - NHR')^+$

$(M - 2R - NHR')^+$

4) 1,2,3,4,5,6-hexa$_n$propyl-1,3,5-tri(N-propylamino)-cyclotrisilazane.

(voir diagrammes d'abondances relatives, page 82)

Il est à noter que le pic de l'ion moléculaire, absent dans le spectre entegistré à 70 eV, apparaît sur celui qui est obtenu à 12 eV. Dans ce dernier cas, on observe une fragmentation moins importante qui favorise les pics de masses élevées.

558 pic de l'ion moléculaire M^+

515 pic de masse correspondant à la perte d'un groupement $_nC_3H_7$. Elle est vérifiée par l'observation d'un pic métastable; voir tableau XVII, page 83.

500 pic pouvant représenter l'ion $(M - HN_nC_3H_7)^+$

499 pic pouvant traduire la perte d'une molécule de $H_2N_nC_3H_7$

472 pic de masse pouvant correspondre à l'ion $(515 - {}_nC_3H_7)^+$

456 pic de masse pouvant correspondre à l'ion $(515 - H_2N_nPr)^+$ vérifié par pic métastable; voir tableau XVII, page 83.

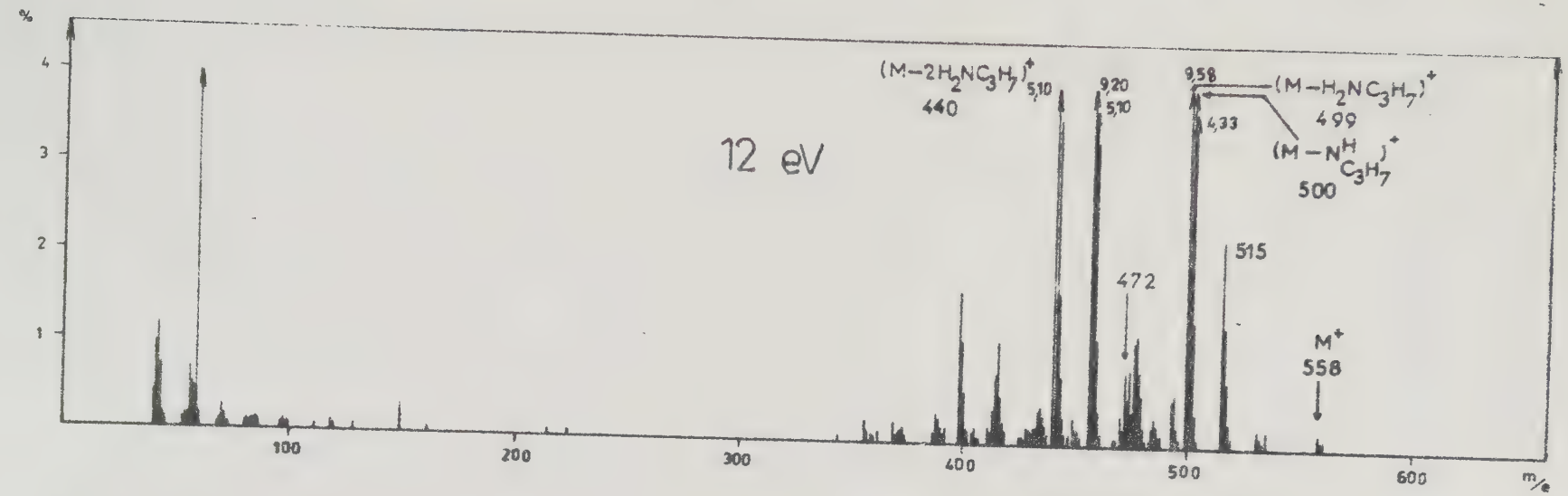
440 pic de masse correspondant à l'ion $(499 - HN^H_nC_3H_7)^+$ vérifié par transition métastable; voir tableau XVII, page 83.

-----oOo-----

Page 84 nous proposons un schéma de fragmentation probable pour les cyclodisilazanes. L'exemple porte sur le 1,3-di$_n$propyl-2,4-diphényl-1,3-di(N-phénylamino)cyclodisilazane.

SPECTRE DE MASSE DE

L' HEXA$_n$PROPYL-1,3,5-TRI(N-$_n$PROPYLAMINO)CYCLOTRISILAZANE



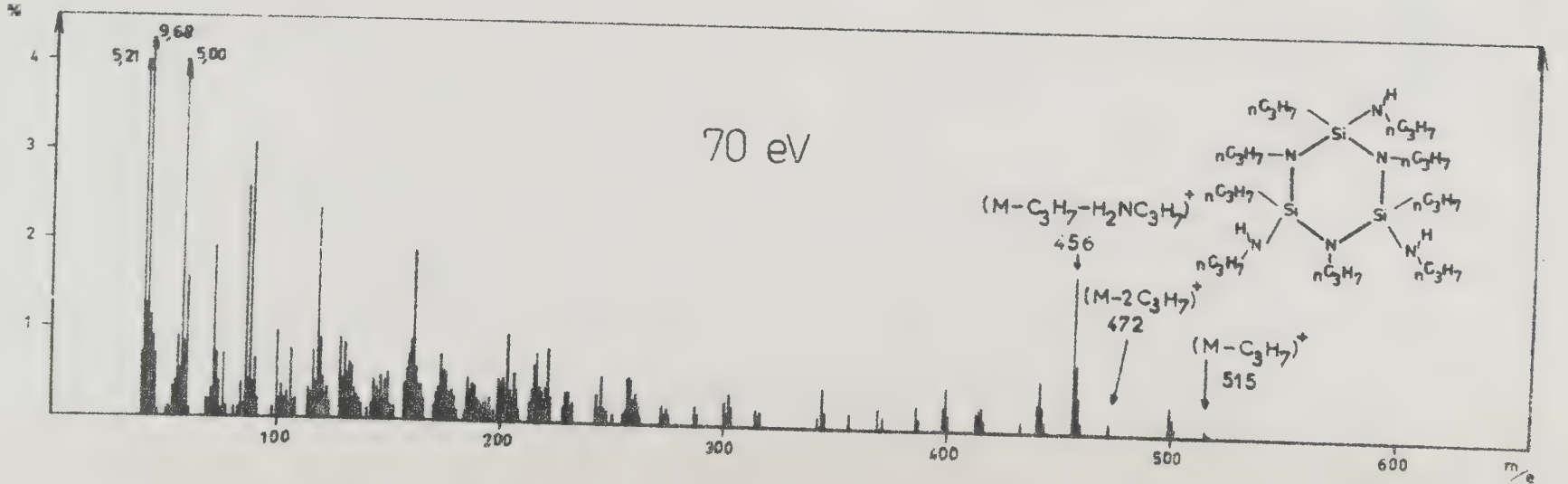
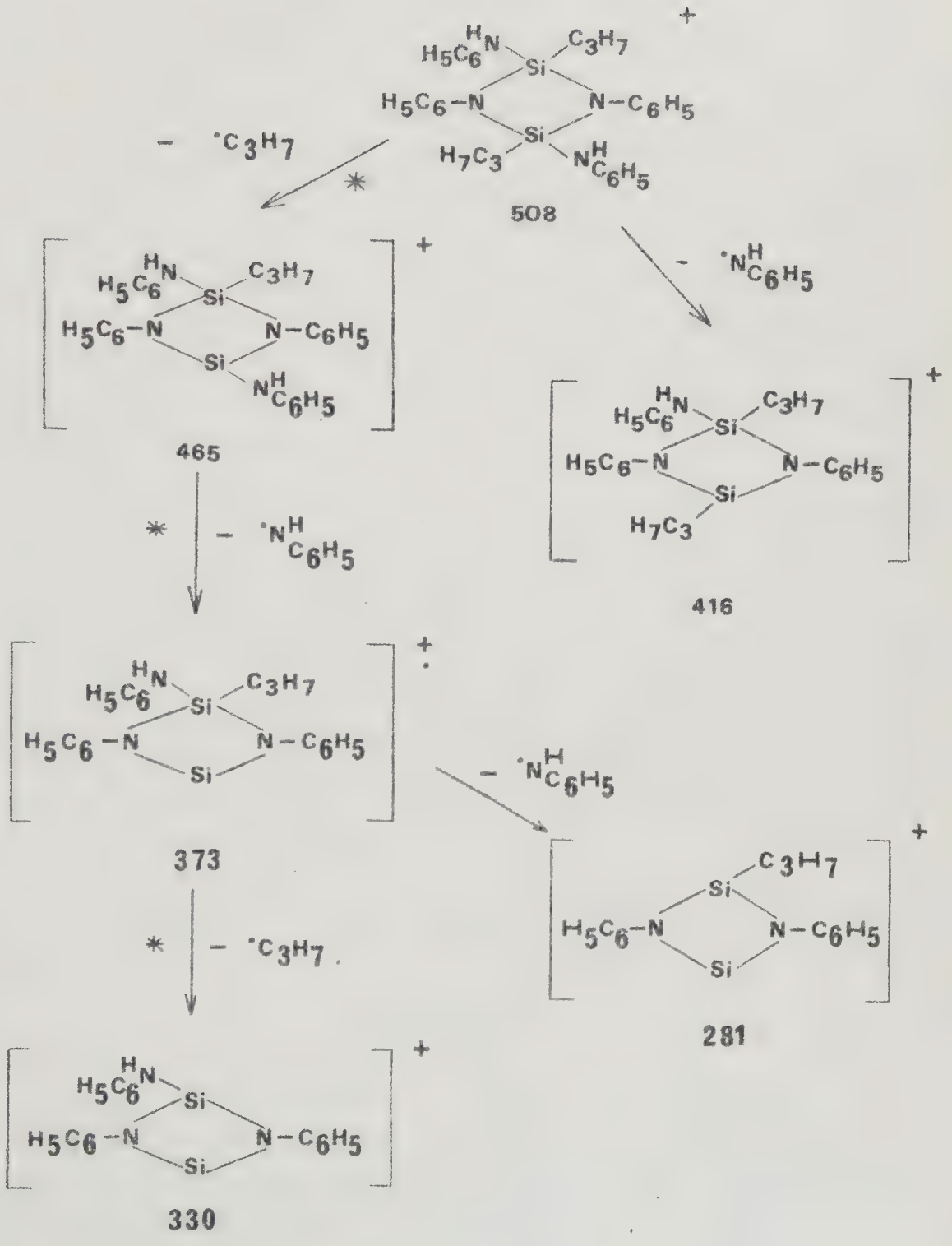


TABLEAU XVII

TRANSITIONS METASTABLES OBSERVEES

COMPOSES	TRANSITIONS	MASSE APPAR. CALC. $= m_2^2 / m_1$	MASSE APPROX. OBSERVE
$(RSiN^H_R,-NR')_2$	$480^+ \longrightarrow 451^+ + 29$	423,8	424
R = C_2H_5	$388^+ \longrightarrow 359^+ + 29$	332,2	332
R'= C_6H_5	$359^+ \longrightarrow 330^+ + 29$	303,3	304
	$358^+ \longrightarrow 341^+ + 17$	324,8	325
$(RSiN^H_R,-NR')_2$	$508^+ \longrightarrow 465^+ + 43$	425,6	426
R = $n^C_3H_7$	$416^+ \longrightarrow 373^+ + 43$	334,4	336
R'= C_6H_5	$373^+ \longrightarrow 330^+ + 43$	291,9	292
	$330^+ \longrightarrow 313^+ + 17$	296,9	297
$(RSiN^H_R,-NR')_2$	$536^+ \longrightarrow 479^+ + 57$	428,0	428
R = $n^C_4H_9$	$536^+ \longrightarrow 444^+ + 92$	367,8	369
R'= C_6H_5	$444^+ \longrightarrow 387^+ + 57$	337,3	337
	$387^+ \longrightarrow 330^+ + 57$	281,4	282
$(RSiN^H_R,-NR')_3$	$515^+ \longrightarrow 456^+ + 59$	403,8	404
	$500^+ \longrightarrow 457^+ + 43$	417,7	418
	$499^+ \longrightarrow 440^+ + 59$	388,0	388
	$457^+ \longrightarrow 398^+ + 59$	346,6	347
R = R' = $n^C_3H_7$	$441^+ \longrightarrow 398^+ + 43$	359,2	360
	$399^+ \longrightarrow 356^+ + 43$	317,6	318

MODE DE FRAGMENTATION PROBABLE



III.- ETUDE R.M.N.

Un certain nombre de cyclosilazanes ont fait l'objet d'une étude en résonance magnétique nucléaire. Les spectres ont été enregistrés sur un appareil VARIAN 60 Mc.

En ce qui concerne les cyclotrisilazanes, l'interprétation des spectres R.M.N. est très délicate. Les signaux se présentent sous forme de triplets ou quadruplets se chevauchant. Ceci signifie que les groupements R dans $(RSiNHR'-NR')_3$ ne se trouvent pas en position cis. Il est possible que nos cyclotrisilazanes soient un mélange d'isomères. Rappelons à ce sujet que BREED et ELLIOTT (64) ont identifié deux stéréoisomères pour l'hexaméthyl-2,4,6-triphényl- et l'hexaméthyl-2,4,6-tri$_p$anisylcyclotrisilazane.

Dans le cas du 1,3-diéthyl-2,4-diphényl-1,3-di(N-phénylamino)cyclodisilazane, les signaux qui correspondent aux protons $\equiv Si-CH_2-$ et $\equiv C-CH_3$ se superposent. L'intégration montre que ce signal représente la contribution de 5 protons. Il s'agit d'un singulet lorsque nous opérons en solution dans le chloroforme deutérié, d'un signal ayant l'aspect d'un triplet lorsque nous opérons en solution dans la pyridine. La complexité d'un système A_2 B_3 apparait lorsque nous étalons le spectre (voir page 86)

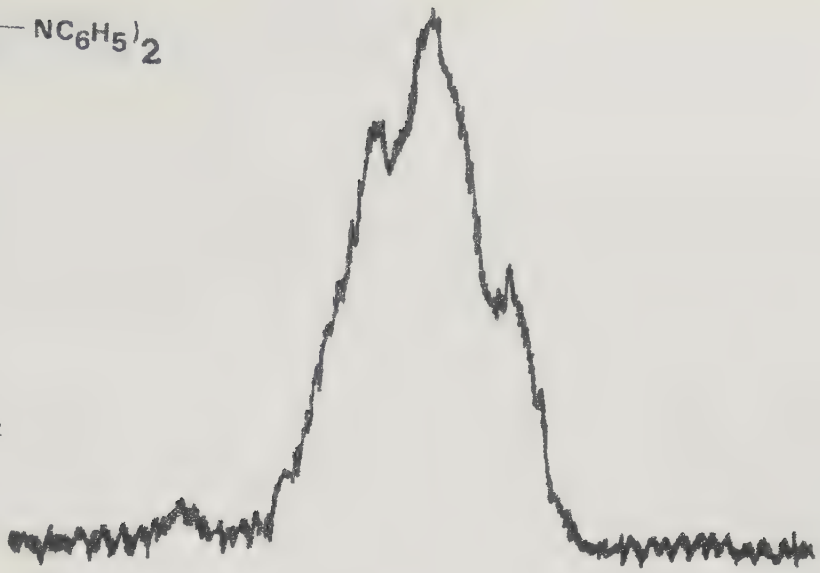
Signalons que nous avons pu mettre en évidence le signal du proton =NH dans les groupements $-N^{H}C_6H_5$.

TABLEAU XVII

ppm/TMS	=NH	SOLVANT
$(C_2H_5SiN^{H}C_6H_5-NC_6H_5)_2$	4,14	CH_2Cl_2
	4,17	$CDCl_3$
$(_nC_3H_7SiN^{H}C_6H_5-NC_6H_5)_2$	3,98	CCl_4
	4,08	$CDCl_3$
$(_nC_4H_9SiN^{H}C_6H_5-NC_6H_5)_2$	4,19	CH_2Cl_2

SPECTRE R.M.N.

$(C_2H_5-SiN^{H}_{C_6H_5}-NC_6H_5)_2$



Spectre étalé sur 50 Hz
DMF

Pyridine

$-C_2H_5$

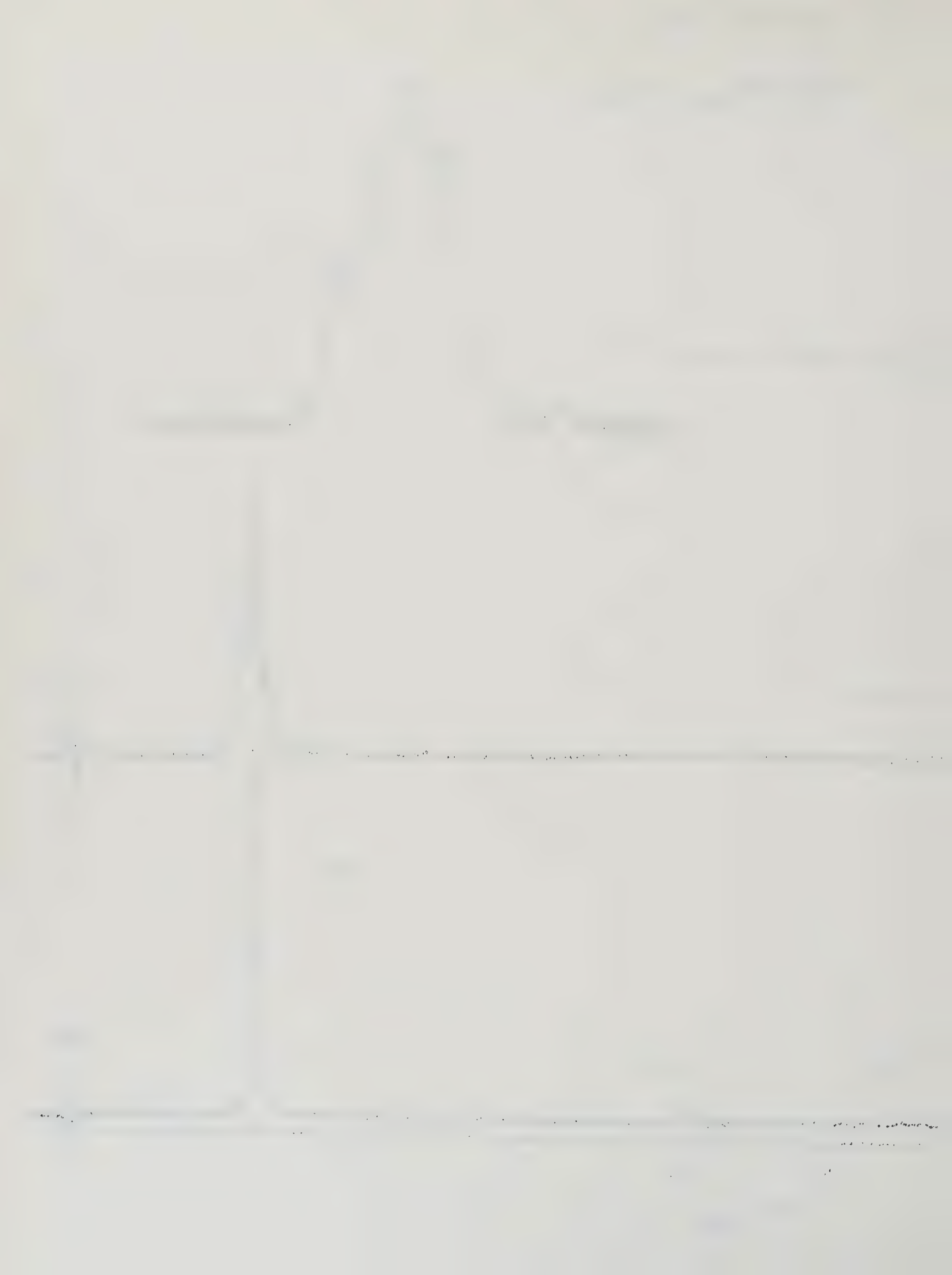
$CDCl_3$

$=NH$

TMS

5 4 3 2 1 0

ppm / TMS



IV.- ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE.

Les cyclosilazanes obtenus et décrits ont fait l'objet d'une étude thermogravimétrique. Nous opérons sur une thermobalance STANTON MASSFLOW, sous courant d'azote séché. La vitesse de chauffe est de 1,5° par minute.

Dans le tableau XIX, nous indiquons le seuil de la dégradation, la température à laquelle le cyclosilazane a perdu 10 % en masse, et celle où il a perdu 50 % en masse.

On constate que la stabilité thermique évolue dans le même sens que la fréquence de vibration de valence asymétrique de la liaison Si(NSi). Ceci confirme ce qui a été dit page 63. Une augmentation de la fréquence traduit un renforcement de la dite liaison Si(NSi) donc du squelette des cyclosilazanes.

TABLEAU XIX

COMPOSES	SEUIL	PERTE DE 10 %	PERTE DE 50 %
$(C_6H_5SiN^H_{Et}\text{-}NEt)_3$	290°	340°	580°
$(C_6H_5SiN^H_{n\,Pr}\text{-}N_n Pr)_3$	310°	350°	670°
$(C_6H_5SiN^H_{n\,Am}\text{-}N_n Am)_3$	210°	310°	740°
$({}_nC_3H_7SiN^H_{Et}\text{-}NEt)_3$	220°	250°	370°
$({}_nC_3H_7SiN^H_{n\,Pr}\text{-}N_n Pr)_3$	250°	290°	380°
$(C_2H_5SiN^H_{Ph}\text{-}NPh)_2$	230°	280°	460°
$({}_nC_3H_7SiN^H_{Ph}\text{-}NPh)_2$	220°	290°	460°
$({}_nC_4H_9SiN^H_{Ph}\text{-}NPh)_2$	270°	380°	430°

RESUME ET CONCLUSION

Des composés du type $Si(NR_2)_4$, seuls les deux termes correspondant à R = CH_3 et C_2H_5 étaient connus jusqu'ici et n'avaient fait l'objet d'aucune étude. Aucun dérivé mixte du type $Si(NR'_2)_{4-n}(NR'')_n$ n'était décrit. L'étude comparée des différentes méthodes de préparation montre que seule la méthode magnésienne avec chauffage à l'autoclave permet l'obtention systématique des tétra(dialcoylamino)silanes, tant symétriques que mixtes. Ce résultat nous paraît assez remarquable, une plus grande réactivité étant en général attribuée aux organolithiens qui dans notre cas sont moins favorables.

Les composés nouveaux, préparés et décrits, sont:

$Si(NR_2)_4$: R = $_nC_3H_7$, $_nC_4H_9$ et $_iC_4H_9$.

$Si(NMe_2)_3N_nBu_2$

$Si(NEt_2)_2(NR'_2)_2$: R' = CH_3, $_nC_3H_7$ et $_nC_4H_9$.

Certaines propriétés chimiques de ces composés ont été étudiées. L'alcoolyse permet de passer aisément à l'alcoxyde correspondant. L'action des amines primaires, mis à part le cas de l'aniline où nous obtenons $Si(NHPh)_4$, conduit à des composés plus complexes du type probable $\left[(R'HN)_2Si\text{-}NR'\right]_n$, où n = 2, 3 ou 4.

Par spectroscopie I.R. nous avons déterminé les fréquences d'absorption des vibrations de valence symétrique et asymétrique de la liaison Si-N, ainsi que la fréquence de la vibration de valence de la liaison N-C.

Les déplacements chimiques en ppm par rapport au TMS ont été relevés.

L'étude thermogravimétrique montre que les tétra-(dialcoylamino)silanes commencent à être dégradés vers 200°.

La condensation intermoléculaire d'alcoyl(triamino)-silanes du type $RSi(NHR')_3$ en absence de catalyseur, conduit à des cyclosilazanes qui sont nouveaux.

Les monomères suivants ont été préparés:

$RSi(NHR')_3$ où $R = C_6H_5$ et $R' = C_2H_5$, $_nC_3H_7$ et $_nC_5H_{11}$.

$R = _nC_3H_7$ et $R' = C_2H_5$ et $_nC_3H_7$.

$R' = C_6H_5$ et $R = C_2H_5$, $_nC_3H_7$ et $_nC_4H_9$.

Nous avons obtenu et décrit les cyclosilazanes du type $(RSiNHR'-NR')_n$ où n = 2 et 3.

n = 3 pour $R = C_6H_5$ et $R' = C_2H_5$, $_nC_3H_7$ et $_nC_5H_{11}$.

$R = _nC_3H_7$ et $R' = C_2H_5$ et $_nC_3H_7$.

n = 2 pour $R' = C_6H_5$ et $R = C_2H_5$, $_nC_3H_7$ et $_nC_4H_9$.

Par spectroscopie I.R. nous avons déterminé les fréquences de la vibration de valence asymétrique de la liaison Si(NSi), et montré que celles-ci dépendent essentiellement de la nature du groupement alcoyle porté par les atomes d'azote inclus dans le cycle. D'autres assignations de bandes d'absorption sont proposées.

Une étude par spectrométrie de masse nous a permis de mettre en évidence un certain nombre de fragmentations; quelques-unes d'entre elles sont confirmées par des transitions métastables observées. Pour les cyclodisilazanes, nous retrouvons des pics de masse qui correspondent à des fragments du même type, tels que $(M - R)^+$, $(M - NHR')^+$, $(M - R - NHR')^+$, et $(M - 2R - NHR')^+$, ce qui suppose une fragmentation analogue.

L'étude thermogravimétrique des cyclosilazanes montre que la stabilité thermique évolue dans le même sens que la fréquence de la vibration de valence asymétrique de la liaison Si(NSi).

Dans ce travail, nous avons étudié la liaison Si-N, dans quelques tétra(dialcoylamino)silanes et cyclosilazanes. Nous n'avons pas la prétention de clore ce chapitre. L'étude des cyclosilazanes offre de nombreuses possibilités. Grâce à la présence sur les atomes de silicium de groupements aminés, un certain nombre de réactions chimiques sont envisageables; l'action d'un orthoformiate sur un cyclotrisilazane (en haute dilution) conduisant à un composé du type adamantane en est un exemple. Il serait très intéressant aussi d'essayer de préparer des complexes du type $MCl_3,(RSiNHR'-NR')_3$ où M = Ti et V

-----oCo-----

COMPOSES NOUVEAUX

$Si(N_nPr_2)_4$

$Si(N_nBu_2)_4$

$Si(N_iBu_2)_4$

$Si(NMe_2)_3N_nBu_2$

$Si(NEt_2)_2(NMe_2)_2$

$Si(NEt_2)_2(N_nPr_2)_2$

$Si(NEt_2)_2(N_nBu_2)_2$

$(C_6H_5SiN^H_{C_2H_5}\text{-}NC_2H_5)_3$

$(C_6H_5SiN^H_{nC_3H_7}\text{-}N_nC_3H_7)_3$

$(C_6H_5SiN^H_{nC_5H_{11}}\text{-}N_nC_5H_{11})_3$

$(_nC_3H_7SiN^H_{C_2H_5}\text{-}NC_2H_5)_3$

$(_nC_3H_7SiN^H_{nC_3H_7}\text{-}N_nC_3H_7)_3$

$(C_2H_5SiN^H_{C_6H_5}\text{-}NC_6H_5)_2$

$(_nC_3H_7SiN^H_{C_6H_5}\text{-}NC_6H_5)_2$

$(_nC_4H_9SiN^H_{C_6H_5}\text{-}NC_6H_5)_2$

-----oCo-----

BIBLIOGRAPHIE

1) E.G. ROCHOW
An Introduction to the Chemistry of the Silicones.
2 nd. Edition; John Wiley and Sons; NEW-YORK, 1951

2) H.W. POST
Silicones and other Organic Silicon Compounds.
Reinhold Publishing; NEW-YORK, 1948

3) R.R. McGREGOR
Silicones and their Uses.
McGraw-Hill Book Co.; NEW-YORK, 1954

4) U. WANNAGAT
Advan. Inorg. Chem. Radiochem.; 1964, 6, 225

5) R. FESSENDEN et J.S. FESSENDEN
Chem. Rev.; 1961, 61, 361

6) M. BILLY
Ann. Chim.; (PARIS) 1959, 4, (13) 795

7) O. GLEMSER, K. BELTZ et P. NAUMANN
Z. Anorg. allg. Chem.; 1957, 291, 51

8) H. ERNST
Dissertation, Aachen 1958

9) A. PLUGMACHER et H. DAHMEN
Z. Anorg. Allg. Chem.; 1957, 290, 184

10) D.P. GRAIG, J.V. URENOVITCH et A.G. McDIARMID
J. Chem. Soc.; 1962, 548

11) H. KRIEGSMANN
Z. Elektrochem.; 1957, 61, 1088

12) K. HEDBERG
J. Amer. Chem. Soc.; 1955, 77, 6491

13) E.A.V. EBSWORTH, J.R. HALL, M.J. McKILLOP, D.C. McKEAN,
N. SHEPPARD et L.A. WOODWARD
Spectrochim. Acta; 1958, 13, 202

14) H. KRIEGSMANN
Z. anorg. allg. Chem.; 1959, 298, 223

15) H. KRIEGSMANN et W. FORSTER
Z. anorg. allg. Chem.; 1958, 298, 212

16) W. FINK
Chem. Ber.; 1963, 96, 1071

17) W. FINK
Angew. Chem.; 1961, 73, 736

18) W. FINK
Helv. Chim. Acta; 1962, 45, 1081

19) P.J. WHEATLEY
J. Chem. Soc.; 1962, 1721

20) K.A. ANDRIANOV et N.V. DELAZARI
Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Chem. Ser.; 1961, 2169

21) M. YOKOI et K. YAMASAKI
J. Amer. Chem. Soc.;1953, 75, 4139

22) M. YOKOI
Bull. Chem. Soc. Japan; 1957, 30, 100
Chem. Abstr.; 1957, 51, 13 485

23) G. HERZBERG
Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules.
Van Nostrand, PRINCETON; 1959, 168

24) K. LIENHARD et E.G. ROCHOW
Z. anorg. allg. Chem.; 1964, 331, 307

25) G.S. SMITH et L.E. ALEXANDER
Acta Cristallogr.; 1963, 16, 1015

26) R.C. OSTHOFF et S.W. KANDOR
Inorg. Syntheses; 1957, 5, 61

27) S.W. JARVIE et D. LEWIS
J. Chem. Soc.; 1963, 4758

28) D.P. CRAIG, A. MACCOLL, R.S. NYHOLM, L.E. ORGEL,
et L.E. SUTTON
J. Chem. Soc.; (LONDON) 1954, 332

29) E.A.V. EBSWORTH et H.J. EMELIUS
J. Chem. Soc.; (LONDON) 1958, 2150

30) I. HAIDUC
Studia Univ. Babes-Bolyai, Ser.; 1, N° 2, 9 (1961)
Chem. Abstr.; 1962, 57, 8151

31) L. MAY et G. Ya. RUMBA
Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, Khim. Ser.; 1964, 23

32) J.M. GAIDIS et R. WEST
J. Amer. Chem. Soc.; 1964, 86, 5699

34) H. BREEDERVELD et H.I. WATERMAN
Research Correspondence; Suppl. 1 to Research (LONDON)
1953, 6, N° 1, 1S-3

33) H. BREEDERVELD et H.I. WATERMAN
Research (LONDON) 1952, 5, 537

35) C.E. BEST
U.S. 3,196,139; July 20, 1965
Chem. Abstr.; 1965, 63, 11 723
&
S.P. BOUTSICARIS
U.S. 3,196, 136; July 20, 1965
Chem. Abstr.; 1965, 63, 11724

36) H. BREEDERVELD et H.I. WATERMAN
Research (LONDON); 1954, 7, S5-6

37) B.J. AYLETT et L.K. PETERSON
J. Chem. Soc.; 1964, 3429

38) R. CASS et G.E. COATES
J. Chem. Soc.; 1952, 2347

39) D.W. AUBREY et M.F. LAPPERT
J. Chem. Soc.; 1959, 2927

40) J. EMERSON REYNOLDS
J. Chem. Soc.; 1889, 55, 474

41) H. BURGER et W. SAVODNY
Inorg. Nucl. Chem. Letters; 1966, 2, 209

42) J. GOUBEAU et J. JIMENEZ-BARBERA
Z. anorg. allg. Chem.; 1960, 303, 217

43) G. REDL et E.G. ROCHOW
Angew. Chem.; 1964, 76, 650

44) F.S. MODEL, G. REDL et E.G. ROCHOW
J. Polymer Sci.; 1966, A-1, 4, 639

45) W.E. WEIBRECHT et E.G. ROCHOW
J. Organometal. Chem.; 1966, 5, 520

46) U. WANNAGAT et W. LIEHR
Angew. Chem.; 1957, 69, 783

47) U. WANNAGAT et H. NIEDERPRUM
Angew. Chem.; 1958, 70, 745

48) H. NIEDERPRUM et U. WANNAGAT
Z. anorg. allg. Chem.; 1961, 311, 270

49) W. FINK
Helv. Chim. Acta; 1963, 46, 720

50) W. FINK
Helv. Chim. Acta; 1964, 47, 498

51) K. LIENHARD et E.G. ROCHOW
Angew. Chem.; 1963, 75, 638

52) K. LIENHARD et E.G. ROCHOW
Z. anorg. allg. Chem.; 1964, 331,316

53) D. Ya ZHINKIN, E.A. SEMENOVA et N.V. MARKOVA
Plast. Massen (russ.); 1962, N° 8, 18
Chem. Abstr.; 1963, 58, 7863

54) U. WANNAGAT, E. BOGUSCH et P. GEYMAYER
Mh. Chem.; 1964, 95, 801

55) D. Ya ZHINKIN, N.V. MARKOVA et M.V. SOBOLEVSKII
J. allg. Chem. (russ.); 1963, 33, 1293
Chem. Abstr.; 1963, 59, 11 549

56) K. RUHLMANN
Angew. Chem.; 1962, 74, 468
DDR. Pat. 22 191 (1961)
Chem. Abstr.; 1963, 58, 4598

57) UdSSR Pat. 140 430 (1961)
par D. Ya ZHINKIN, E.A. SEMENOVA et N.V. MARKOVA
Chem. Abstr.; 1962, 56, 10 190

58) K.A. ANDRIANOV et G.V. KOTRELEV
J. Organomet. Chem.; 1967, 7, 217

59) S.D. BREWER et C.P. HABER
J. Amer. Chem. Soc.; 1948, 70, 3 888

60) E. LARSSON et B. SMITH
Acta Chem. Scand.; 1949, 3, 487

61) K. LIENHARD et E.G. ROCHOW
Z. anorg. allg. Chem.; 1964, 331, 307

62) T.W. RAY et R.E. BURKS
Jr, Southern Research Institute, BIRMINGHAM, Ala.;
Annual Report, February 1962

63) L.W. BREED et R.L. ELLIOTT
Midwest Research Institute, KANSAS CITY, Missouri;
Report N° 4, September 1962

65) A. STOCK et K. SOMIESKY
Chem. Ber.; 1921, 54, 740

66) E.A. SEMENOVA, D. Ya ZHINKIN et K.A. ANDRIANOV
Nachr. Akad. Wiss. UdSSR; Chem. Ser.; 1962, 269
Chem. Abstr.; 1962, 57, 15 140

64) L.W. BREED et R.L. ELLIOTT
Inorganic Chemistry; 1964, 3, N° 11, 1622

67) Brit. Pat. 881 178 (1959) Imperial Chemical Industries
Chem. Abstr.; 1962, 56, 7357

68) R. SCHWARZ et F. WEIGEL
Z. anorg. allg. Chem.; 1951, 268, 291

69) DBP 901 174 (1954) SIEMENS-SCHUCKERT

70) C.S. MINER Jr, L.A. BRYAN, R.P. HOLYSZ et G.W. PEDLOW
Ind. Engng. Chem.; 1947, 39, 1 368

71) P.G. GEORGE, L.H. SOMMER et F.C. WHITMORE
J. Amer. Chem. Soc.; 1953, 75, 6308

72) K.A. ANDRIANOV, I. HAIDUC et L.M. KHANANASHVILI
Ber. Akad. Wiss. UdSSR; 1963, 150, 93
Chem. Abstr.; 1963, 59, 7 551

73) U. WANNAGAT et P. GEYMAYER
Résultats non publiés

74) D. Ya ZHINKIN, N.V. MARKOVA et M.V. SOBOLEVSKII
J. allg. Chem. (russ.); 1963, 33, 2638
Chem. Abstr.; 1964, 60, 540

75) D. Ya ZHINKIN, N.V. MARKOVA et M.V. SOBOLEVSKII
J. allg. Chem.; 1962, 32, 2652
Chem. Abstr.; 1963, 58, 9 114

76) K.A. ANDRIANOV et G. Ya RUMBA
Nachr. Akad. Wiss. UdsSR, Chem. Ser.; 1963, 290
Chem. Abstr.; 1963, 58, 13 980

77) K. MOEDRITZER et J.R. VAN WAZER
Amer. Chem. Soc.; 1963, S 6K

78) K.A. ANDRIANOV et G. Ya RUMBA
Ber. Akad. Wiss. UdSSR; 1962, 145, 1049
Chem. Abstr.; 1963, 58, 2467

79) L. TANSJO
Acta Chem. Scand.; 1960, 14, 2097

80) Brevet FRANCAIS 1 359 379 et 85 867
(1963 respectivement 1965)
par W. FINK; MONSANTO COMPANY

81) Belg. Pat. 645 148 (1964)
par W. FINK; MONSANTO COMPANY

82) Belg. Pat. 665 774 (1965)
par W. FINK; MONSANTO COMPANY

83) W. FINK
Résultats non publiés

84) E.W. ABEL et R.P. BUSH
J. Inorg. Nuclear Chem.; 1964, 26, 1685

85) K.A. ANDRIANOV, T.V. VASIL'EVA et A.A. MINAEVA
Nachr. Akad. Wiss. UdSSR; Chem. Ser.; 1962, 2036
Chem. Abstr.; 1964, 60, 9307

86) E.A. SEMENOVA, D. Ya ZHINKIN et K.A. ANDRIANOV
Nach. Akad. Wiss. UdSSR; Chem. Ser.; 1962, 2036
Chem. Abstr.; 1963, 58, 9114

87) L. TANSJO
Acta Chem. Scand.; 1957, 11, 1613

88) C.C. CERATO, J.L. LAUER et H.C. BEACHELL
J. Chem. Phys.; 1954, 22,1

89) K.A. ANDRIANOV et G.V. KOTRELEV
J. Organomet. Chem.; 1967, 7, 217

90) G.V. TSITSISHVILI, G.D. BAGRATISHVILI, K.A. A.DRIANOV,
L.M. KHANANASHVILI et M.L. KANTARYIA
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk,; 1962, 1197
Chem. Abstr.; 1963, 58, 2026

91) U. WANNAGAT, E. BOGUSCH et H. HOFLER
J. Organomet. Chem.; 1967, 7, 203

92) F.W. McLAFFERTY, F.C. NACHOD et W.D. PHILLIPS
Determination of Organic Structures by Physical Methods
Academic Press, NEW-YORK, 1962, Bd 2, S.93ff

93) A.G. SHARKEY Jr, R.A. FRIEDEL et S.H. LANGER
Anal. Chem.; 1957, 29, 770

94) J. SILBIGER, C. LIFSHITZ, J. FUCHS et A. MANDELBAUM
J. Amer. Chem. Soc.; 1967, 89, 4308

95) N.C. LLOYD et C.A. PEARCE
II Symposium International sur la Chimie des Composés Organiques du Silicium. BORDEAUX; Juillet 1968

96) G.R. WILLEY
J. Amer. Chem. Soc.; 1968, 90, 3362

97) J. MORITZ
Thèse; STRASBOURG; 1965

98) H. HOWELL FURMAN Editor
Standard Methods of Chemical Analysis.
D. VAN NOSTRAND COMPANY; PRINCETON; 1962; 1, 959

99) F. METRAS et J. VALADE
Bull. Soc. Chim.; 1965, 1423

100) F. METRAS, J. PLAZANET et J. VALADE
Bull. Soc. Chim.; 1966, 2155

101) A. MARCHAND, M.T. FOREL, F. METRAS et J. VALADE
J. Chim. Phys.; 1964, 61, 343

102) A. MARCHAND, M.T. FOREL et J. VALADE
C. R. Acad. Sci.; 1963, 257, 3870

103) J. PLAZANET, A. MARCHAND et J. VALADE
Bull. Soc. Chim.; 1964, 1723

104) J. PLAZANET, F. METRAS, A. MARCHAND et J. VALADE
Bull. Soc. Chim.; 1967, 1920

-----oOo-----

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....1

PREPARATION ET ETUDE DE QUELQUES TETRA(DIALCOYLAMINO)-SILANES.....12

- Partie Théorique.....14
- Partie Expérimentale.....20
- Propriétés chimiques.....31
- Propriétés Physiques.....36

PREPARATION ET ETUDE DE QUELQUES CYCLOSILAZANES.....41

- Partie Théorique.....50
- Partie Expérimentale.....55
- Spectroscopie I.R.....62
- Spectrométrie de Masse.....74
- Etude R.M.N.....85
- Etude Thermogravimétrique.....87

RESUME ET CONCLUSION.....88

COMPOSES NOUVEAUX PREPARES.....91

BIBLIOGRAPHIE.....92

-----oOo-----

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

OU ÉVENTUELLEMENT, SECONDE THÈSE :

APPLICATIONS DE LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONOQUE A LA CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE

STRASBOURG, LE.....OCTOBRE 1968

LE PRÉSIDENT DU JURY,

SIGNÉ :

P. TAGLANG

VU

STRASBOURG, LE.....OCTOBRE 1968

P. LE DOYEN

L'ASSESSEUR,

SIGNÉ :

J. BRENET

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

STRASBOURG, LE.....OCTOBRE 1968

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE STRASBOURG

PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ

M. BAYEN